



Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique à circulation d'électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux

Alexandre Oury

► To cite this version:

Alexandre Oury. Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique à circulation d'électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI029 . tel-00962125

HAL Id: tel-00962125

<https://theses.hal.science/tel-00962125>

Submitted on 20 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Alexandre OURY

Thèse dirigée par **Yann BULTEL**
codirigée par **Angel KIRCHEV**

préparée au sein du **Laboratoire du Stockage de l'Electricité**
(CEA-Liten-LSE)
dans l'**École Doctorale IMEP-2**

Etudes fondamentales et réacteurs innovants pour batteries redox à circulation de type « plomb soluble- acide méthanesulfonique »

Thèse soutenue publiquement le **16 octobre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Eric Chainet

Directeur de recherche au CNRS, président

M. Thierry Brousse

Professeur à Polytech'Nantes, rapporteur

M. Théo Tzedakis

Professeur à l'université Paul Sabatier, rapporteur

M. Yann Laot

Docteur chez Total Energies nouvelles, membre

M. Angel Kirchev

Ingénieur CEA, membre

M. Yann Bultel

Professeur à l'INP Grenoble, membre

M. Stéphane Biscaglia

Ingénieur à l'ADEME, membre invité

*Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France /
Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP*



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du *Laboratoire du Stockage de l'Electricité* (LSE) à l'*Institut National de l'Energie Solaire* (CEA-INES). Je remercie donc tout d'abord Marion Perrin, chef du LSE, de m'avoir accueilli dans son équipe. J'ai apprécié sa disponibilité, sa bonne humeur et l'intérêt qu'elle porte au plomb.

Je remercie ensuite *l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie* (ADEME) pour avoir cofinancé cette thèse, et Stéphane Biscaglia, ingénieur à l'ADEME qui a suivi mon travail en y apportant des idées intéressantes (prototypes à feutre de carbone...).

Je remercie mon directeur de thèse, Yann Bultel, qui a suivi mes travaux pendant ces trois années en me consacrant beaucoup de temps. J'ai apprécié sa grande disponibilité, son sens de l'écoute et ses remarques pertinentes que ce soit pour l'organisation de mon travail ou la rédaction des publications et de ce manuscrit. Merci à Angel Kirchev, grand spécialiste des batteries au plomb, qui a proposé ce sujet de thèse et m'a encadré au sein du LSE. Ses vastes connaissances sur le plomb ont permis d'élaborer des expériences scientifiquement pertinentes et d'aller plus loin que prévu dans les études fondamentales. Ses talents manuels m'ont également été d'une aide précieuse pour la mise au point des différents prototypes de cellules.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les autres membres du Jury, Eric Chainet, Thierry Brousse, Théo Tzedakis, Yann Laot et Stéphane Biscaglia, pour avoir accepté de juger mon travail.

Ma reconnaissance va bien sûr à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail dans d'excellentes conditions. Je pense en particulier à Pascal Mailley qui m'a fait des remarques pertinentes et m'a consacré du temps, notamment pour le montage du projet post-thèse avec Pierre Serre-Combe. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mikaël Cugnet, qui m'a bien aidé pour la prise en main de Comsol, et à Jonathan Deseure du LEPMI, qui m'a assisté dans le développement du modèle électrochimique. Je remercie Eric Chainet, du LEPMI, pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer et qui a rendu possible la réalisation des expériences de microbalance. C'est tout naturellement que nous lui avons proposé de présider mon jury de thèse. Merci également à David Brun-Buisson, Julien Laurent, Stephen Giraud et Lenka Svecova pour leur aide sur le MEB, à Laurent Vinit pour ses superbes plans SolidWorks et pour avoir été le meilleur voisin de bureau que je pouvais avoir (et maintenant coloc !), à Patrick Boldrighini pour avoir gracieusement relu mon anglais

(bonne chance pour ta thèse), à Arnaud Morlier pour son soutien en début de thèse, au bientôt docteur Balthazar Lechêne pour les repas et les parties de QPUC postprandiales, à mon ami de toujours Jordi Veirman qui a également été de bons conseils, à ma mère et ma sœur Sarah qui ont relu mon manuscrit, à tous les membres de l'ACT (Mlle Oudart, M. Lechêne, M. Laurent et M. Grolleau) pour ces bonnes parties de tarot du jeudi soir, à Marc Jung pour son humour grivois. De manière générale, je tiens à remercier tous les gens du LSE pour leur bonne humeur et leur dynamisme.

Enfin, mes remerciements ne seraient pas complets s'il n'y figurait pas le pub O'Cardinal's de Chambéry qui m'a régulièrement accueilli pendant ces trois années de dur labeur...

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre I. Batteries redox à circulation, technologie au plomb soluble et objectifs de la thèse	17
1. Les batteries redox à circulation d'électrolyte	19
1.1. Présentation générale	19
1.1.1. Constitution et architecture	19
1.1.2. Classification des systèmes redox en circulation	21
1.1.3. Exigences des différents éléments	22
1.2. Avantages et utilisation des batteries redox à circulation	23
1.3. Quelques technologies de batterie redox	24
1.3.1. Fer/Chrome	25
1.3.2. Vanadium-vanadium	26
1.3.2.2. Electrolytes	27
1.3.2.3. Electrodes	28
1.3.2.4. Membrane	28
1.3.2.5. Installations des batteries vanadium à travers le monde	29
1.3.2.6. Autres technologies employant le vanadium	29
1.3.3. Brome-polysulfure	30
1.3.4. Systèmes hybrides zinc-brome et zinc-cérium	31
1.3.4.1. Zinc-brome	32
1.3.4.2. Zinc-cérium	32
1.4. Limites et challenges futurs des batteries redox à circulation	33
1.4.1. Performances	34
1.4.2. Durée de vie	36
1.4.3. Coûts	36
2. Technologie plomb soluble-acide méthanesulfonique	38
2.1. Introduction	38
2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule redox Pb-AMS	39
2.3. Etudes de cellules à électrodes planes de faibles dimensions	41
2.3.1. Caractéristiques générales (tension, rendements)	41
2.3.1.1. Réponses en tension	41
2.3.1.2. Rendements faradiques et énergétiques : influence des conditions d'utilisation	44
2.3.2. Etudes du plomb à l'électrode négative	47
2.3.2.1. Additifs pour le plomb	48

2.3.2.2. Influence de la densité de courant et de la composition d'électrolyte	50
2.3.3. Etudes du dioxyde de plomb à l'électrode positive	52
2.3.3.1. Morphologie et phases cristallographiques d'un électrodépôt	52
2.3.3.2. Dioxyde de plomb en cyclage	54
2.4. Etudes de cellules à électrodes planes de 100 cm²	55
2.4.1. Réponse en tension	56
2.4.2. Analyse des modes de défaillance	57
2.4.3. Prolongement de la durée de vie	59
2.4.3.1. Maintien de la concentration en Pb ²⁺	59
2.4.3.2. Cyclages en décharges partielles	60
2.4.3.3. Traitement du réacteur à l'eau oxygénée	61
2.4.4. Modélisation du réacteur Pb-AMS	61
3. Synthèse et objectifs de la thèse	63
 Chapitre II. Etude de la réaction de production d'oxygène sur le α-dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique	 67
1. Introduction	69
1.1. Contexte de l'étude	69
1.2. Du dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb	70
2. Partie expérimentale	71
2.1. Détails expérimentaux	71
2.1.1. Dépôt de dioxyde de plomb	71
2.1.2. Electrolytes	72
2.1.3. Voltampérométrie cyclique	72
2.1.4. Spectroscopie d'impédance	72
2.2. Résultats et discussion	73
2.2.1. Caractérisation du dépôt	73
2.2.2. Voltampérométrie cyclique	73
2.2.2.1. Voltampérogrammes	73
2.2.2.2. Tracés de Tafel et d'Arrhenius	74
2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
2.2.3.1. Diagrammes de Nyquist	76
2.2.3.2. Ajustement des spectres d'impédance	78
2.2.3.3. Tracés de Tafel E vs. log (1/R) et E vs. log I _{stat}	83
3. Conclusions de l'étude	85

Chapitre III. Etude du cyclage dépôt/dissolution du dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique	87
1. Introduction	89
2. Mécanismes associés au cyclage du PbO₂	90
2.1. Formation de PbO_x et phénomène de passivation	90
2.1.1. Mise en évidence d'un phénomène de passivation	90
2.1.1.1. Effet de la composition de l'électrolyte	90
2.1.1.2. Origine probable de la passivation	95
2.1.2. Etude du cyclage par microbalance	96
2.1.2.1. Faibles concentrations d'acide	96
2.1.2.2. Fortes concentrations d'acide	101
2.1.3. Morphologie du dioxyde de plomb en dissolution	102
2.1.4. Résumé des mécanismes	104
2.2. Interprétation morphologique des profils de potentiel	106
2.2.1. Considérations massiques	106
2.2.2. Mise en évidence d'une évolution morphologique du second dépôt	107
2.2.2.1. Analyses MEB	107
2.2.2.2. Caractérisation en spectroscopie d'impédance	110
2.2.2.3. Relation probable potentiel/surface spécifique	114
2.2.3. Cyclage du PbO₂ en dissolutions courtes	115
2.2.4. Cyclage du PbO₂ en dissolutions complètes	118
3. Etude de différents modes de gestion du cyclage du PbO₂	121
3.1. Cyclage en décharge partielle	121
3.2. Fin de décharge à plus faible densité de courant	123
3.3. Limiter la chute du potentiel en dissolution	128
3.4. Dissolutions à courant pulsé	129
4. Cyclage avec additifs	132
4.1. Additifs courants des batteries au plomb	132
4.2. Fer	134
4.3. Fluor	136
4.3.1. Introduction : utilisation du fluor pour le PbO₂	136
4.3.2. Cyclage du PbO₂ en présence de fluor	137
4.3.2.1. Effet du fluor sur les réponses en potentiel	137
4.3.2.2. Effet du fluor sur la tenue du PbO ₂	138
4.3.2.3. Effet du fluor sur les rendements faradiques	138
4.3.2.4. De la solubilité des ions fluorures en milieu Pb-AMS	139
4.3.2.5. Effet du fluor sur la cyclabilité du plomb	140

5. Conclusions	141
 Chapitre IV. Modélisations hydrodynamique et électrochimique d'un réacteur Pb-AMS à électrode positive en « nid d'abeilles »	
1. Introduction	145
2. Présentation du réacteur à électrode positive « nid d'abeilles »	146
3. Présentation des modèles	148
3.1. Modèle hydrodynamique 3D	148
3.1.1. Géométrie	148
3.1.2. Configurations d'injection/extraction étudiées	149
3.1.3. Equations	150
3.2. Modèle 2D des processus électrochimiques	150
3.2.1. Géométrie et grandeurs caractéristiques	150
3.2.2. Hypothèses	152
3.2.3. Equations et conditions aux limites	153
3.2.3.1. Equations fondamentales	153
3.2.3.2. Conditions aux limites	155
3.2.4. Détails numériques	158
3.2.5. Détermination expérimentale des paramètres du modèle	159
3.2.5.1. Conductivités électrolytiques	159
3.2.5.2. Potentiels thermodynamiques	160
3.2.5.3. Paramètres cinétiques	161
4. Résultats et discussions	165
4.1. Ecoulement 3D	165
4.2. Modélisation électrochimique 2D	168
4.2.1. Caractérisation globale du réacteur	168
4.2.2. Influence des dimensions l_c et d_c	171
4.2.2.1. Distributions de courant	171
4.2.2.2. Tension de cellule	174
4.2.3. Influence de la composition de l'électrolyte	176
4.2.3.1. Distributions de courant	176
4.2.3.2. Simulation des profils d'épaisseur	177
4.2.3.3. Tension de cellule	179
5. Conclusions	181
Liste des symboles	183

Chapitre V. Caractérisation de mono-réacteurs Pb-AMS à électrode positive « nid d'abeilles » et « feutre de carbone »	187
1. Introduction	189
2. Conception des réacteurs	189
2.1. Fabrication des électrodes positives en carbone vitreux	189
2.2. Assemblage des éléments	191
3. Caractérisation en cyclage	192
3.1. Conditions expérimentales	192
3.2. Cyclage à charges longues 1,76 A/3 h	193
3.3. Cyclage à charges courtes 0,6 A/2 h	195
3.4. Effet du fluor	197
3.5. Confrontation avec le modèle	199
3.5.1. Epaisseur du PbO ₂ après une charge	199
3.5.2. Réponse en tension	201
3.6. Cyclage en décharge partielle	202
3.6.1. Caractérisation en tension	203
3.6.2. Aspect des dépôts	205
3.7. Cyclage en limitant les chutes de tension de décharge	207
3.7.1. Influence de la tension de coupure	207
3.7.2. Fin de décharge en mode potentiostatique	209
3.8. Discussion	210
4. Substrat de graphite pour l'électrode positive	213
5. Conclusions	216
Conclusion générale et perspectives	221
Annexes	225
Annexe 1. Moyens expérimentaux	227
A1.1. Montages électrochimiques et électrolytes	227
A1.1.1. Cellule à trois électrodes	227

A1.1.2. Microbalance électrochimique _____	230
A1.1.3. Electrolytes _____	231
A1.2. Instrumentation _____	232
A1.2.1. Pilotage des cellules et des batteries _____	232
A1.2.2. Caractérisation des matériaux _____	232
A1.2.3. Autres _____	233
Annexe 2. Réacteur à électrode positive en feutre de carbone _____	234
A2.1. A propos du feutre de carbone _____	234
A2.2. Conception des réacteurs _____	235
A2.3. Comportement du réacteur en cyclage _____	236
A2.3.1. Cyclage à décharges complètes _____	236
A2.3.2. Cyclages à décharges partielles _____	237
Annexe 3. Production scientifique issue de ce travail de thèse _____	240
Références _____	243

Introduction générale

Introduction générale

En ce début du XXI^e siècle, la production énergétique mondiale est encore largement dominée par l'utilisation de combustibles fossiles, qui constituent près de 80 % de l'énergie primaire exploitée par l'homme. Parmi elles, le pétrole pour le domaine des transports et le charbon pour la production d'électricité tiennent la tête. Les autres sources d'énergies exploitées sont, par ordre d'importance, la biomasse et les déchets (10 %), le nucléaire (6 %), l'hydroélectricité (2 %) et les énergies dites renouvelables (1 %) représentées principalement par le solaire et l'éolien.

L'économie mondiale, de par sa forte dépendance aux énergies fossiles, se retrouve face à une double menace. D'une part, la quantité nécessairement limitée des combustibles fossiles associée à une demande en constante augmentation conduira à une rupture à plus ou moins long terme des approvisionnements. L'offre ne pourra ainsi plus suivre la demande. Ce risque est aggravé par des facteurs géopolitiques du fait de la concentration de ces ressources dans certaines régions du monde, comme au Moyen-Orient dans le cas du pétrole. L'autre risque majeur associé à l'exploitation des ressources fossiles est, bien entendu, d'ordre environnemental et sanitaire. Les pollutions diverses, et surtout le réchauffement climatique global dû à l'émission massive de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone, font planer une menace grandissante sur la planète. Les experts s'accordent à dire que pour éviter une catastrophe environnementale d'ordre mondial due à une augmentation de la température moyenne supérieure à 2°C, il faudrait réduire de moitié les rejets atmosphériques de CO₂ d'ici 2050 [Sto10].

Dans ce contexte il est alors nécessaire d'engager une transition énergétique qui permette de fournir à long terme l'énergie nécessaire à l'humanité tout en réduisant très significativement la part des énergies carbonées au profit des énergies non carbonées telles le nucléaire ou les énergies renouvelables. L'objectif des « trois fois 20 » que l'Union Européenne s'est fixé pour 2020 va dans ce sens : diminuer la consommation d'énergie de 20 %, réduire les émissions de CO₂ de 20 % et atteindre pour les énergies renouvelables une part de 20 % dans la fourniture d'énergie primaire. Pour opérer cette transition, le stockage aura un rôle prépondérant à jouer.

Les intérêts du stockage de l'énergie et de l'électricité en particulier sont multiples. Tout d'abord, stocker l'énergie électrique produite par les centrales permet d'adapter l'offre à la demande. Les sources d'énergies renouvelables étant très souvent intermittentes,

notamment dans le cas du solaire et de l'éolien qui varient suivant la latitude, l'heure de la journée, la saison et les conditions météorologiques, il est impossible de produire de l'électricité à une puissance qui soit en phase avec la demande des utilisateurs. La pénétration massive des sources d'énergie renouvelables dans la production d'électricité ne pourra ainsi se faire qu'en les couplant à des moyens de stockage adaptés. Il en va de même pour le nucléaire, dont les centrales nécessitent d'être opérées de manière continue et qui doivent avoir recours à des centrales thermiques d'appoint fonctionnant au gaz ou au fioul pour pallier les pics de demande. Ainsi, l'utilisation de moyens de stockage pour récupérer l'électricité produite pendant les périodes creuses pourrait éviter les pollutions associées. Le stockage a aussi un intérêt primordial pour les sites isolés (îles, refuges, régions éloignées du réseau) qui ne peuvent être raccordés au réseau et qui doivent produire leur propre électricité. Le stockage de secours permet également d'assurer une continuité de fourniture d'électricité en cas de panne sur le réseau. Enfin, pour les systèmes mobiles, le stockage d'électricité embarqué assure le fonctionnement de bon nombre d'appareils électriques et permettra peut être au domaine des transports de s'affranchir du pétrole.

Les solutions pour stocker l'énergie électrique sont nombreuses. On distingue les systèmes de stockage électrochimiques (batteries, supercondensateurs) des systèmes de stockage mécaniques (volant d'inertie, air comprimé, stockage gravitaire de l'eau...). Les critères de sélection d'un système de stockage sont tout aussi nombreux (quantité d'énergie et puissance disponibles, densité de stockage en énergie et en puissance, durée de vie, coûts d'acquisition et de maintenance, sécurité...) et le choix se fait en fonction de l'application. Pour les applications embarquées, on privilégiera une grande densité de stockage pour limiter le poids, alors que ce dernier n'est pas primordial dans les applications stationnaires pour lesquelles la quantité d'énergie et la puissance disponibles sont prépondérantes.

Concernant les systèmes de stockage stationnaires de masse, le plus ancien et de très loin le plus répandu est le stockage gravitaire de l'eau dans des stations de transfert d'énergie par pompage (STEP). Il permet de stocker de très grandes quantités d'énergie (plusieurs centaines de MWh) pour un coût de fonctionnement favorable sur le long terme. Le nombre de sites disponibles est cependant limité. Les systèmes à compression d'air constituent le second type de stockage stationnaire d'importance dans le monde. Viennent ensuite les systèmes électrochimiques, avec notamment la batterie sodium-soufre principalement installée au Japon et intéressante en terme de prix, tout comme la batterie au plomb qui peut délivrer de fortes puissances. Les batteries redox à circulation constituent un type particulier de stockage électrochimique potentiellement intéressant pour les applications stationnaires.

Apparue il y a peu et encore majoritairement en développement, bien que plusieurs systèmes pilotes aient déjà été conçus, cette technologie possède certains avantages sur les batteries classiques et pourrait intégrer le panel des solutions de stockage pour la gestion des réseaux électriques. C'est ce type d'accumulateur qui fait l'objet de ce travail de thèse ayant pour objectifs l'étude électrochimique fondamentale de la technologie redox à circulation plomb-acide méthanesulfonique et la proposition de solutions innovantes pour améliorer ses performances.

Cet ouvrage est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre comprend une brève revue bibliographique des différentes technologies actuelles de batteries redox à circulation, et présente, de manière synthétique, l'ensemble des travaux ayant été publiés sur la technologie du plomb soluble. Cet état de l'art permet alors de définir plus précisément les objectifs de la thèse et d'expliquer l'articulation des quatre chapitres expérimentaux qui suivent. Le lecteur trouvera dans l'annexe 1 « moyens expérimentaux » les détails relatifs aux expériences discutées tout au long de ce manuscrit.

Chapitre I.

Batteries redox à circulation, technologie au
plomb soluble et objectifs de la thèse

1. Les batteries redox à circulation d'électrolyte

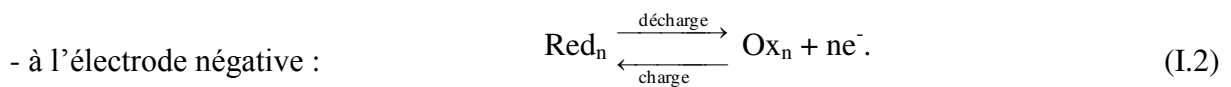
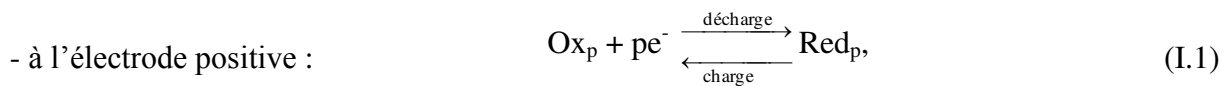
1.1. Présentation générale

1.1.1. Constitution et architecture

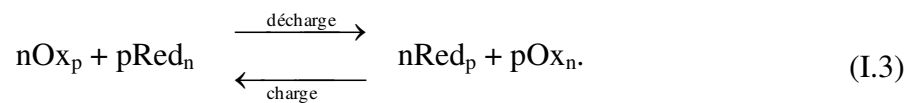
Les batteries redox à circulation d'électrolyte (redox-flow batteries ou RFB en anglais) constituent un type particulier de générateurs électrochimiques qui utilisent les changements d'état d'oxydation d'espèces redox solubles ou en partie solubles pour stocker et restituer l'énergie électrique.

Divers systèmes ont été proposés à ce jour qui ont tous en commun la mise en œuvre de deux couples redox dont chacun est associé à une polarité et dont au moins une des espèces est dissoute en électrolyte. La plupart des systèmes utilisent deux électrolytes distincts, dans lesquels sont dissoutes les espèces correspondant à chaque couple. Ces électrolytes sont stockés en réservoirs externes et acheminés, par un système de pompage, vers le réacteur où les espèces réagissent électrochimiquement au contact d'électrodes inertes, générant ou accumulant l'énergie électrique désirée. Les deux électrolytes sont alors séparés par une membrane conductrice ionique dont le rôle est d'assurer l'électroneutralité du système tout en évitant la migration d'espèces actives d'un électrolyte à l'autre.

Une mono-cellule élémentaire, représentée schématiquement figure I-1(a), est ainsi constituée de l'assemblage de deux demi-cellules, une positive et une négative, chacune comprenant une électrode en association avec son électrolyte propre et séparée de l'autre par la membrane. Dans les deux compartiments, il y a transformations successives et réversibles des espèces de la forme oxydante vers la forme réductrice ou vice versa au gré des charges et décharges de la cellule. En notant Ox_p/Red_p le couple redox associé à la demi-cellule positive et Ox_n/Red_n le couple associé à la demi-cellule négative, les demi-réactions se déroulant aux interfaces électrode/électrolyte s'écrivent comme suit :



Soit, globalement, en équilibrant le nombre d'électrons reçus et donnés :



Les espèces électroactives impliquées dans les réactions aux électrodes peuvent être toutes solubles, conduire à la création d'un dépôt solide ou d'une espèce gazeuse à l'une des deux électrodes, ou bien de dépôts solides aux deux électrodes. La présence de deux électrolytes distincts et d'une membrane est requise quand il y a nécessité de séparer les produits de charge, afin d'éviter l'autodécharge du système. Certains systèmes, cependant, ne nécessitent pas de membranes et peuvent fonctionner avec un seul électrolyte (voir classification des systèmes redox ci-après). Dans tous les cas, la tension de la cellule dépend des potentiels standards respectifs des couples redox mis en jeu, de la cinétique de chacune des demi-réactions aux électrodes et des chutes ohmiques se produisant dans l'électrolyte, dans la membrane éventuelle et dans les collecteurs de courants.

Une batterie complète est constituée d'un ensemble de cellules élémentaires associées en série et/ou en parallèle. Le montage le plus courant est le montage dit « bipolaire » qui permet de mettre en série un grand nombre de cellules par l'intermédiaire de parois étanches et conductrices électroniques séparant les compartiments, comme le présente la figure I-1(b). Ces parois sont en contact d'un côté avec une électrode positive et de l'autre avec une électrode négative. Elles assurent le collectage et le transfert des électrons entre deux cellules adjacentes. En modulant le nombre d'éléments connectés en série et en parallèle, il est possible d'obtenir une large gamme de courants, de tensions et donc de puissances pour le système de stockage.

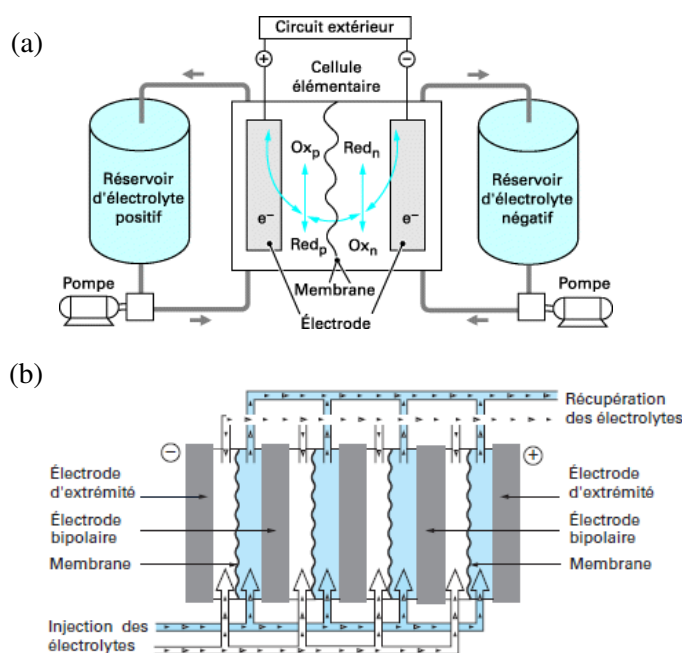


Figure I-1. (a) Principe de fonctionnement d'une mono-cellule d'accumulateur redox à circulation. (b) Association bipolaire de mono-cellules. D'après [TechIng05].

1.1.2. Classification des systèmes redox en circulation

Bien qu'il n'existe pas de classification officielle des batteries redox à circulation, la revue de Leung et al. [Leu12] propose de regrouper les différentes technologies selon l'état physique des espèces actives impliquées aux deux polarités. La figure I-2 présente la classification utilisée dans cette revue et l'applique à quelques systèmes de batteries redox. Ceux-ci se retrouvent répartis en trois catégories :

- les systèmes « tout-soluble » (all-soluble RFB), où les deux espèces des deux couples redox sont solubles, ce qui nécessite une membrane pour séparer les produits de charge et implique donc deux électrolytes distincts,
- les systèmes où l'énergie est stockée par formation d'un dépôt aux deux électrodes en charge. Aucune membrane n'est alors requise du fait que les produits de charge sont physiquement séparés (on parle de systèmes indivisés ou « undivided flow cell »),
- les systèmes hybrides, qui regroupent les batteries à circulation impliquant la formation d'un solide ou d'un gaz à une demi-cellule, alors qu'à l'autre les deux espèces sont solubles. La majorité d'entre elles nécessite une membrane, mis à part quelques exceptions (système zinc-cérium).

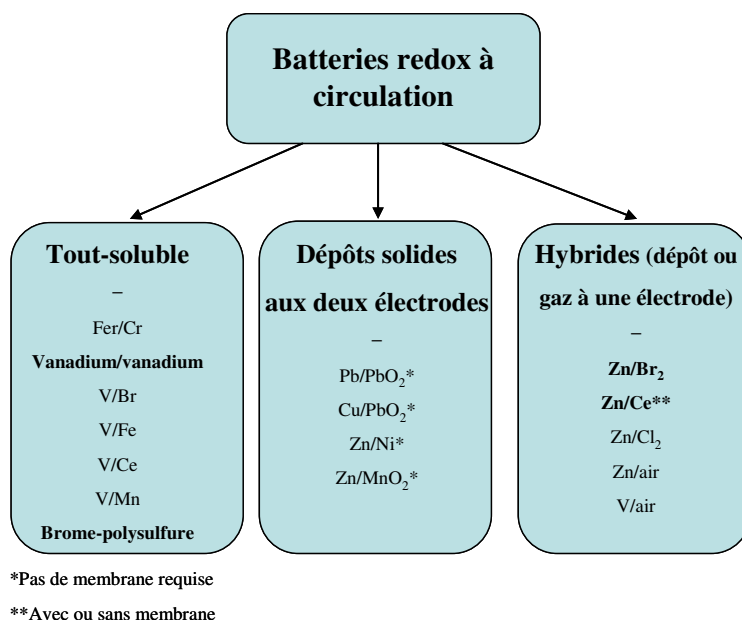


Figure I-2. Classification de quelques batteries redox à circulation. Les systèmes en phase de démonstration ou déjà commercialisés sont indiqués en gras.

1.1.3. Exigences des différents éléments

Les différents éléments d'une batterie à circulation (espèces actives, électrolyte électrodes, membrane...) doivent remplir un certains nombres de critères pour permettre un fonctionnement efficace du système.

D'une part, les deux couples redox mis en jeu doivent avoir des potentiels standards suffisamment éloignés pour engendrer une force électromotrice (f.e.m.) significative. La plupart des systèmes redox ont une f.e.m. comprises entre 1 et 2 V. La cinétique des demi-réactions aux électrodes doit aussi être assez rapide pour ne pas engendrer de trop fortes surtensions d'activation et ainsi garantir un bon rendement énergétique.

D'autre part, les espèces actives doivent posséder une grande solubilité dans l'électrolyte puisque de leur concentration dépend la capacité énergétique du système (nombre de wattheures potentiels par unité de masse ou de volume de l'électrolyte). Elles doivent idéalement rester solubles sur une grande gamme de températures. La conductivité de l'électrolyte, qui détermine une partie des chutes ohmiques, doit également être significative, et il est fréquemment ajouté un électrolyte support, constitué d'espèces électrochimiquement inactives dont le rôle est de diminuer la résistance ionique de la solution.

Pour les systèmes nécessitant la séparation des produits de réaction issus de la charge, la membrane séparant les électrolytes joue un rôle crucial. Constituée le plus souvent d'un polymère conducteur ionique (anionique ou cationique), elle doit répondre à de nombreuses exigences dont les principales sont :

- une bonne sélectivité : la membrane doit laisser passer les ions spectateurs pour maintenir l'électroneutralité du système mais empêcher au maximum la migration des espèces actives d'un compartiment à l'autre. La perméabilité de la membrane aux espèces actives est donc à minimiser,
- une bonne conductivité ionique afin de minimiser les pertes ohmiques,
- une bonne stabilité chimique face à la présence d'espèces oxydantes susceptibles de dégrader de manière accélérée la membrane.

Le transport de l'eau au travers de la membrane est également à prendre en compte. En effet, le passage d'un volume significatif d'eau peut se produire d'un compartiment à l'autre, ce qui induit une concentration des espèces actives à une polarité et une dilution à l'autre polarité et peut éventuellement faire précipiter les espèces. Les membranes peuvent aussi être encrassées par des impuretés contenues dans l'électrolyte, ce qui peut requérir l'utilisation d'électrolytes

très purs et donc coûteux. Une membrane peu sensible au transfert d'eau et à l'encrassement est donc un atout certain.

Enfin, les électrodes et les collecteurs de courants sont à concevoir dans des matériaux inertes et stables chimiquement et ayant en outre une bonne activité vis-à-vis des réactions redox.

1.2. Avantages et utilisation des batteries redox à circulation

Du fait de leur architecture, les batteries redox à circulation offrent de nombreux avantages sur les autres systèmes de stockage de l'électricité en général et sur les systèmes électrochimiques en particulier, principalement en terme de flexibilité et de prix.

L'avantage principal est le découplage possible entre la puissance et la capacité du système. Dans le cas des batteries à électrolyte statique (lithium-ion, plomb-acide traditionnelle, etc.), il y a interdépendance entre capacité (ou énergie) et puissance puisque une augmentation de capacité ne peut se faire que par l'ajout d'autres éléments, ce qui modifie aussi la puissance du système. Les batteries à circulation permettent quant à elles de choisir ces deux grandeurs indépendamment l'une de l'autre. En effet, la puissance du système de stockage en batterie à circulation est fonction directe du nombre de cellules associées et de la surface des électrodes. La capacité ne dépend quant à elle que du volume des réservoirs électrolytiques et de la concentration des espèces électroactives dissoutes dans ceux-ci. Ainsi le système de stockage peut être facilement adapté aux exigences de l'application pour laquelle il est dévolu.

En outre, le surcoût associé à l'augmentation de la capacité du système est moindre par rapport aux batteries traditionnelles, du fait du simple ajout d'électrolyte relativement peu coûteux. Le prix par kilowattheure des batteries à circulation est en cela nettement avantageux pour de grande capacité de stockage, ce qui rend la technologie intéressante pour des applications nécessitant de longs temps de stockage. Skyllas-Kazacos [Sky09] a comparé le prix, réparti sur la durée de vie, de chaque MWh stocké par une installation de batteries vanadium 5 kW/ 8kWh et de son équivalent en plomb-acide traditionnel. Il apparaît que quand la durée de stockage est supérieure à deux heures, le prix de revient de l'énergie stockée par le système vanadium est inférieur, et peut même descendre en dessous de la moitié de celui stocké par le système plomb statique. Ainsi pour six heures de stockage, le prix estimé est de 150 US \$/MWh pour le système à circulation contre près de

300 US \$/MWh pour le plomb. L'étude se base, bien entendu, sur un prix fixé pour l'installation et la matière première (notamment le pentoxyde de vanadium, V_2O_5), mais elle suggère qu'avec une production de masse le prix par MWh pourrait encore diminuer significativement.

Un autre avantage significatif de ces batteries, du moins pour celles qui n'impliquent que des espèces solubles, est l'absence de réaction en phase solide et de la simplicité des réactions électrochimiques à l'œuvre. De ce fait, aucune évolution structurelle des matériaux d'électrodes n'est attendue, au contraire de nombreuses autres batteries qui s'en trouvent limitées en durée de vie et en profondeur de décharge [Sky11]. La décharge peut se prolonger quasiment jusqu'à épuisement des espèces actives en solution sans dommage du système.

De part leur important volume et leur relativement faible densité énergétique (~ 30 Wh/kg pour la technologie vanadium contre plusieurs centaines de Wh/kg pour les technologies au lithium), les batteries à circulation trouvent, de fait, leur application dans le stockage stationnaire de l'électricité bien plus que dans le stockage embarqué. Bien que certaines technologies à plus grande densité énergétique émergent, telles le vanadium-brome [Sky03], l'hybride vanadium-oxygène [Ryc88, Hos11] ou l'hybride lithium [Chi10, Dud11], la grande majorité des systèmes installés actuellement à titre expérimental ou industriel sont voués au stockage stationnaire. Leurs fonctions peuvent être diverses, du lissage de la production des centrales électriques au stockage des énergies renouvelables (solaire, éolienne, etc.), en passant par la génération de secours en cas de panne sur le réseau ou le stockage pour les sites isolés. Les plus grandes installations actuelles vont de quelques centaines de kW à plusieurs MW, principalement au Japon, en Australie et aux Etats-Unis [Leu12].

1.3. Quelques technologies de batterie redox

De multiples technologies de batteries redox à circulation ont été proposées depuis leur apparition dans les années 1970. La revue de Leung précédemment citée [Leu12] ne dénombre pas moins d'une trentaine de systèmes, identifiés par les couples redox qu'ils mettent en jeu, répartis à parts quasi-égales entre systèmes tout-soluble et systèmes impliquant la formation de solides ou de gaz. Tous n'ont pas, tant s'en faut, atteint la maturité nécessaire pour être testés à grande échelle et à fortiori commercialisés, si bien qu'une grande majorité

reste confinée en laboratoire. Un état de l'art exhaustif de toutes les chimies proposées à ce jour serait ici aussi inutile qu'encombrant. Nous avons choisi de ne présenter que les technologies les plus étudiées et les plus matures, celles qui ont vu émerger des démonstrateurs probants ou qui sont déjà utilisées dans des applications de stockage, en précisant l'état de l'art des recherches menées actuellement sur chacune d'entre elles. Une attention toute particulière a été portée au système vanadium, qui est actuellement la batterie redox la plus utilisée. Un tableau récapitulatif des principales caractéristiques de ces batteries est présenté à la fin (tableau I-1) et les tensions typiques de cyclage sont regroupées figure I-3.

1.3.1. Fer/Chrome

La technologie fer-chrome est historiquement la première à avoir vu le jour, dans les années 1970, à la suite de plusieurs études menées par la NASA [Tha76/79a/79b, Hob81, Hag82a/82b/84, Joh82, Lin84, Swe84, Gah85] afin d'identifier des couples électrochimiques potentiellement intéressants pour le stockage de l'électricité dans un concept redox à circulation.

Les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, en solution dans de l'acide chlorhydrique, sont apparus comme les meilleurs candidats pour être utilisés comme espèces actives aux électrodes positive et négative, respectivement. Les demi-réactions d'électrodes, à un électron, sont le passage de Fe(II) à Fe(III) à l'électrode positive et de Cr(III) à Cr(II) à l'électrode négative durant la charge et inversement durant la décharge, avec une tension standard de cellule de 1,18 V. Une membrane échangeuse anionique est utilisée comme séparateur. L'efficacité énergétique du système est de plus de 80 %.

Le système souffre cependant de la cinétique lente de réaction des ions chrome à l'électrode négative, qui nécessite l'utilisation de catalyseurs tels que l'or, le plomb, le thallium ou le bismuth [Gin80, Che85, Wu86] et implique un surcoût significatif. Il a été ainsi envisagé l'utilisation d'une électrode poreuse à trois dimensions comme le feutre de carbone ou la mousse de graphite pour augmenter la réversibilité de la réaction à la négative [Leu12]. Par ailleurs, la densité énergétique du système fer-chrome est faible (environ 10 Wh/kg) et la contamination mutuelle des électrolytes par migration des espèces à travers la membrane est importante.

La technologie a peu à peu été abandonnée dans les années 80 par la NASA pour être récupérée par le Japon qui a conçu des prototypes de 10 et 60 kW entre 1984 et 1989 dans le

cadre du projet Moonlight [Han02, Shi11]. Récemment, la technologie semble être en passe d'être reconsidérée par l'entreprise par Deeya Energy (USA) [Leu12].

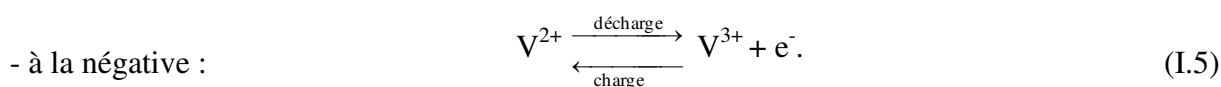
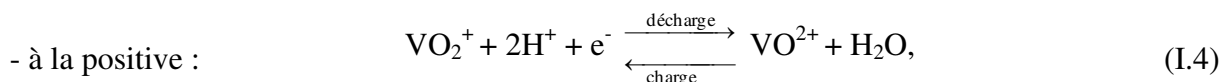
A noter que d'autres systèmes utilisant le fer ont été proposés, comme le fer-titane Fe(III)/Fe(II)-Ti(IV)/Ti(III) [Tha76] ou le fer-chlore $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2\text{-Fe(III)/Fe(II)}$ [Yos85], mais aucun n'a été considéré satisfaisant à cause du manque de réversibilité des réactions [Sky11].

1.3.2. Vanadium-vanadium

Les recherches sur les batteries à circulation de type vanadium-vanadium, ou tout-vanadium (all-vanadium flow battery ou VFB en anglais), ont débuté en 1984 à l'université du New South Wales en Australie. Le concept fut proposé et breveté par l'équipe de Maria Skyllas-Kazacos, initialement pour pallier le problème de diffusion des espèces actives au travers de la membrane par l'utilisation d'un même type d'espèces actives dans les deux réservoirs [Sky86]. La technologie vanadium est actuellement le système redox à circulation qui a atteint la plus grande maturité et qui est le plus commercialisé à travers le monde du fait de sa bonne efficacité énergétique et de sa longue durée de vie.

1.3.2.1. Fonctionnement et caractéristiques

L'accumulateur vanadium met en jeu les deux couples redox V(III)/V(II) et V(V)/V(IV) du vanadium, respectivement dans les demi-cellules négative et positive. Les demi-réactions aux électrodes sont les suivantes :



Les concentrations des ions vanadium sont généralement comprises entre 1,6 et 2 mol/L en solution d'acide sulfurique d'environ 2 mol/L. A des concentrations de 2 mol/L en V(II) et V(V) dans 2,5 mol/L d'acide, la tension de circuit ouvert (1,26 V en état standard) est de 1,35 V à un état de charge de 50 % et de 1,6 V à un état de charge de 100 % [Leu12].

Malgré des cinétiques de demi-réactions relativement rapides, les batteries vanadium se sont vu équiper assez tôt d'électrodes à grande surface spécifique constituées de fibres de carbone ou de graphite, ce qui a permis de diminuer significativement les densités de courants et donc les surtensions d'activation. Le rendement énergétique des systèmes courants est ainsi

supérieur à 80 % à des courants de 40 mA/cm² [Sky11]. Pour ce qui est de la densité d'énergie, elle se situe dans une gamme d'environ 20-35 Wh/kg [Sky10], ce qui est nettement plus important que la technologie fer-chrome, mais reste bien en-deçà des technologies lithium. De nombreux systèmes vanadium ont montré leur capacité à fonctionner convenablement sur une grande gamme de températures, allant de 10°C à 40°C [Sky11].

1.3.2.2. Electrolytes

Les électrolytes associés aux premiers réacteurs vanadium-vanadium étaient produits par dissolution du sulfate de vanadyle (VOSO₄) dans de l'acide sulfurique. Etant donnée le prix très élevé de ce dernier, la nécessité est vite apparue de le remplacer par un autre composé meilleur marché. Un bon candidat était le pentoxyde de vanadium (V₂O₅), peu cher mais dont la très faible solubilité par simple dissolution rendait prohibitive son utilisation en batterie redox. Le développement de procédés de dissolution électrochimique et la mise en œuvre de composés chimiques réducteurs ont rendu possible la dissolution d'une grande quantité de vanadium à partir de cet oxyde, ce qui a diminué très significativement le prix des électrolytes [Sky88]. Par la suite, les recherches sur les électrolytes des batteries vanadium se sont surtout focalisées sur l'étude et l'amélioration de la stabilité des ions vanadium en solution.

La stabilité des espèces vanadium en fonction de leur concentration, de la concentration en acide sulfurique et de la température a fait l'objet de nombreuses études [Kaz90, Sky96, Rah98]. Il ressort que les ions V(V) sont susceptibles de précipiter à hautes températures. L'augmentation du taux d'acide permet de retarder ce phénomène, mais entraîne une précipitation des autres ions V(II), V(III) et V(IV) aux faibles températures. Finalement, la gamme de température optimale rapportée est de 10-40°C pour des électrolytes contenant 2 mol/L de vanadium et peut être étendue à des plus faibles concentrations.

Si l'ajout d'additifs stabilisants, inhibiteurs de précipitation, a été testé, la voie la plus prometteuse pour stabiliser le vanadium à de plus fortes concentrations et de plus hautes températures semble être le changement d'électrolyte support. Des chercheurs du Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) ont rapporté [Kim11] que l'acide chlorhydrique utilisé en forte concentration (10 mol/L) permet de solubiliser 2,3 M de chaque ion vanadium sur une plage de températures de 0-50°C. De manière encore plus prometteuse, ils ont montré que le mélange d'acide sulfurique avec de l'acide chlorhydrique rend possible la dissolution du vanadium jusqu'à plus de 2,7 mol/L et que la solution obtenue est stable dans la gamme

0-50 °C [Liy11]. Cela semble ouvrir la voie à de plus grandes densités énergétiques et donc à de plus faibles coûts de stockage.

1.3.2.3. Electrodes

De nombreux matériaux d'électrodes ont été testés depuis l'apparition de la batterie vanadium. Le choix de l'électrode positive est particulièrement restreint par le caractère très oxydant des ions V(V) dans l'électrolyte positif. Après avoir essayé de multiples métaux tels le plomb, l'or, le platine, ou le titane [Ryc87], l'équipe de Skyllas-Kazacos a finalement retenu le carbone et le graphite pour les deux polarités. Ceux-ci présentent une bonne stabilité chimique et mécanique, du moins lorsque la batterie n'est pas sollicitée à de trop forts taux de charge pour lesquels le dégagement d'oxygène détériore le carbone ou le graphite de l'électrode positive [Par12].

Plusieurs études [Sun91, Sun92a, Sun92b] ont, par la suite, été menées par cette même équipe afin d'améliorer la réactivité du vanadium à la surface du carbone et du graphite par différents traitements thermiques, chimiques ou électrochimiques de ces derniers.

1.3.2.4. Membrane

La membrane est l'élément des batteries vanadium qui a sans doute été et demeure le plus étudié. L'enjeu est de trouver une membrane répondant à toutes les exigences évoquées au paragraphe 1.1.3.

Aux premiers temps des accumulateurs vanadium mis au point par l'équipe de Skyllas-Kazacos, le choix de membranes séparatrices était assez limité. Les premières à être utilisées furent la membrane Selemion[®], développée au Japon par Asahi Glass, et la membrane Nafion, de Dupont de Nemours, par ailleurs largement utilisée dans les piles à combustible [Sky11, Par12]. Les limites de ces deux membranes sont cependant très vite apparues. La première a une stabilité chimique relativement faible face aux ions V(V) [Moh96/97] alors que la seconde, quoiqu'elle soit très stable, entraîne un transfert d'eau non négligeable d'un compartiment à l'autre de par son fort gonflement [Suk03] et est, de surcroît, très coûteuse. Sont alors apparues des membranes composites à base de substrat Daramic qui présentent l'avantage d'être bien meilleur marché que les précédentes.

Les nombreuses études récentes se divisent globalement entre celles qui se focalisent sur la modification du Nafion, afin de le rendre notamment moins perméable aux ions vanadium, et les autres qui visent la mise au point de membranes bas coût non fluorées à base notamment de composites de polyéther-éther cétones sulfonées (SPEEK). Nous n'irons pas

plus avant dans le détail des résultats de ces différentes études, tant elles sont nombreuses. Il est surtout important de souligner la difficulté qu'il en ressort à trouver des membranes qui satisfassent à tous les critères de sélectivité, conductivité, et de stabilité et qui soient, de surcroît, bon marché.

1.3.2.5. Installations des batteries vanadium à travers le monde

Les premières installations de batteries vanadium ont eu lieu en Thaïlande en 1993. Il s'agissait de petits systèmes, d'abord de 12 cellules (16,8 V) puis de 36 cellules (48 V), connectés à titre de démonstration à des panneaux photovoltaïques [Lar93].

La même année, un consortium japonais impliquant Mitsubishi Chemicals et Kashima-Kita Power Corporation acheta la licence d'exploitation du système vanadium pour cinq ans et, en 1997, un système de 200 kW/800 kWh connecté au réseau fut installé dans une centrale électrique pour le lissage de la production [Sky09]. Depuis, la technologie vanadium a connu un net succès au Japon, en particulier grâce à l'entreprise Sumitomo Electric Industries (SEI) qui depuis 1999 a procédé à l'installation d'une vingtaine de systèmes démonstrateurs de moyenne à grande capacité [Sky11]. Le plus notable d'entre eux est certainement le système à grande capacité de 4 MW/6 MWh connecté à des éoliennes à Subaru. Celui-ci a montré des rendements énergétiques de plus de 80 % répartis sur des milliers de cycles pendant plusieurs années d'utilisation [PruEn].

D'autres fabricants se sont également lancés dans la fabrication de systèmes vanadium dans d'autres parties du monde comme Prudent Energy en Chine ou Cellstrom GmbH en Autriche, proposant des modules de 2-5 kW pour des systèmes de petite à moyenne puissance (jusqu'à 100 kW) [Sky11]. Aux Etats-Unis, le Department of Energy a financé en 2011 l'installation d'un système de stockage 1 MW/8 MWh pour la centrale électrique de Painesville dans l'Ohio.

1.3.2.6. Autres technologies employant le vanadium

Le système tout-vanadium, même s'il est le plus avancé, n'est pas le seul à avoir vu le jour. D'autres systèmes impliquant du vanadium ont été proposés pour augmenter la densité énergétique, la tension ou diminuer les coûts.

La technologie vanadium-brome (V-Br) est apparue au début des années 2000 dans le même laboratoire qui a vu naître la technologie tout-vanadium [Sky03]. Elle met en œuvre le couple V(III)/V(II) du vanadium à l'électrode négative avec le couple $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ du brome à l'électrode positive. Le système appelé G2 V-Br (par référence à la batterie de première

génération tout-vanadium ou G1 VFB) se caractérise par l'utilisation d'un même électrolyte à base de bromure de vanadium, d'acide bromhydrique (HBr) et d'acide chlorhydrique dans les deux demi-cellules, avec présence d'un séparateur. Grâce à la grande solubilité du bromure de vanadium (3-4 M), la densité énergétique de l'électrolyte (50 Wh/kg) est supérieure à celle des électrolytes pour batterie tout-vanadium [Sky10]. Le système est actuellement limité par le coût prohibitif des agents complexants des ions bromures utilisés notamment pour éviter la formation de vapeur de Br₂ [Sky11].

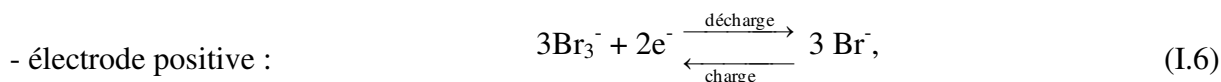
Les couples Ce³⁺/Ce²⁺ du cérium et Mn³⁺/Mn²⁺ du manganèse ont également été utilisés à la demi-cellule positive du système vanadium dans le but d'obtenir des éléments à plus forte tension. Celle-ci est d'environ 1,9 V et 1,8 V respectivement pour le vanadium-cérium et vanadium-manganèse [Fan02, Xue08]. Le couple Fe³⁺/Fe²⁺ en électrolyte positif permettrait quant à lui de diminuer significativement les coûts de la matière première et aussi du séparateur [Wan11].

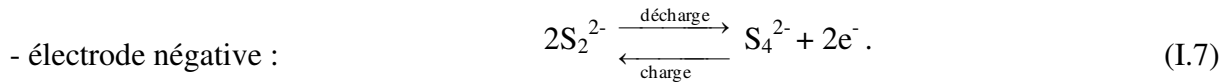
Enfin, nous pouvons citer le très récent système hybride vanadium/air qui élimine l'électrolyte positif en utilisant une électrode positive poreuse pour le dégazage d'oxygène et qui ne requiert qu'un seul électrolyte [Hos11]. Ceci permettrait d'éliminer les problèmes de contamination croisée des électrolytes et d'augmenter la densité énergétique (80-100 Wh/kg) pour des applications véhicules. Cependant les rendements énergétiques sont pour le moment très faibles (< 50 %) à cause de l'électrode à air.

1.3.3. Brome-polysulfure

Le système Brome-polysulfure a été breveté en 1984 et développé principalement en Grande-Bretagne par Regenesys Technologies depuis le début des années 1990. L'intérêt pour cette technologie a été suscité par l'abondance et le faible coût des espèces employées et de leur solubilité importante en milieux aqueux [Sky11]. Il s'agit également d'un système où toutes les espèces actives sont solubles et qui nécessite donc une membrane. Les électrolytes sont composés de NaBr à la demi-cellule positive et de Na₂S₄ à la demi-cellule négative.

Pendant la charge, les ions Br⁻ sont oxydés en Br₂ qui complexe en Br₃⁻ à l'électrode positive tandis que les ions polysulfures S₄²⁻ sont réduits en ions sulfures S₂²⁻ à l'électrode négative, et l'inverse se produit en décharge selon les demi-réactions :





La tension de circuit ouvert est de 1,74 V dans un état de charge complète et de 1,5 V à un état de charge de 50 %, en électrolytes NaBr 1 M et Na₂S₄ 2 M [Rem84]. Les électrolytes sont séparés par une membrane échangeuse cationique comme le Nafion au travers de laquelle migrent les ions Na⁺. Les électrodes initialement utilisées étaient en graphite à la positive et en sulfure de nickel poreux à la négative.

Regenesys a mis au point trois modules de cellules brome-polysulfure de 5, 20 et 100 kW contenant respectivement 60, 120 et 200 électrodes bipolaires [Leu12] qui ont été installés sur un démonstrateur de 1 MWh à la centrale d'Aberthaw en Angleterre, affichant une efficacité énergétique d'environ 60-65 % [Sky11, Leu12]. Un système de grande puissance (15 MW/120 MWh) était en projet pour la centrale de Little Barford en Angleterre mais a semble-t-il été abandonné [Sky11]. D'autres électrodes à base de feutres de carbone ou de graphite modifiés ont été étudiées [Zho06, Zha05], toujours en association avec une membrane Nafion, menant à des rendements énergétiques proches de 80 %.

La technologie brome-polysulfure souffre encore néanmoins de nombreux verrous tels que :

- la contamination croisée importante des électrolytes qui nécessite une maintenance fréquente,
- le dépôt d'espèces sulfurées telles que S₂²⁻ ou HS⁻ sur la membrane et les électrodes, ce qui appauvrit l'électrolyte négatif,
- la production de gaz toxiques tels que Br₂ et H₂S si les deux électrolytes sont en contact.

1.3.4. Systèmes hybrides zinc-brome et zinc-cérium

A la différence des trois technologies présentées jusqu'à maintenant, pour lesquelles l'ensemble des espèces actives sont solubles, d'autres systèmes impliquent la formation de composés solides aux électrodes. C'est le cas des batteries zinc-brome et zinc-cérium où il y a dépôt et dissolution successifs du zinc sur l'électrode négative.

1.3.4.1. Zinc-brome

Le développement de la technologie zinc-brome remonte aux années 1970 [Lim77]. A l'électrode négative, du zinc solide se dépose comme produit de charge, tandis qu'à l'électrode positive les ions Br^- s'oxydent en Br_2 en équilibre de complexation avec les précédents, formant des ions polybromures tel que Br_3^- . Un seul type d'électrolyte, à base de ZnBr_2 , est utilisé mais le système requiert tout de même une membrane pour éviter que le Br_2 ne provoque une autodécharge de la batterie au contact du zinc. Des agents complexants (sels d'ammonium quaternaires) aident à isoler les ions polybromures dans une phase distincte, de type sel fondu [Eus80], qui circule avec l'électrolyte.

La batterie se caractérise par une tension nominale assez élevée (autour de 1,8 V) et par une grande densité énergétique (65-75 Wh.kg⁻¹ [Sky11, Leu12]). Par ailleurs, elle est intéressante par l'abondance et le faible coût des réactifs utilisés. Elle souffre en revanche, outre du phénomène d'autodécharge par migration du brome à travers la membrane, de la formation possible de dendrites de zinc à l'électrode positive.

Des modules ont été développés par ZBB Energy pour des centrales de stockage de plusieurs centaines de kWh aux Etats-Unis et Meidensha a installé en 1991 un système de 1 MW/4 MWh à la centrale de Kyushu Electric Power au Japon [Leu12].

1.3.4.2. Zinc-cérium

De conception plus récente, l'accumulateur zinc-cérium associe au potentiel très négatif du couple $\text{Zn(II)}/\text{Zn}$ le potentiel très positif du couple cérium $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$, ce qui donne à la cellule une grande force électromotrice (~ 2,4 V).

A l'électrode négative ont toujours lieu les réactions de dépôt/dissolution du zinc, et à l'électrode positive les ions cérium changent d'état d'oxydation tout en restant solubles. Le premier système proposé par Plurion [Cla04a/b] utilise une membrane séparatrice Nafion et des électrolytes à base d'acide méthanesulfonique qui confère une grande solubilité aux ions cérium. Les recherches sur cette technologie se focalisent sur la demi-cellule positive et consistent, principalement, en des études sur la cinétique de réaction des ions cérium sur différents matériaux d'électrode et dans différents acides ainsi que sur la solubilité des ions cérium [Xie13].

A noter qu'un nouveau système sans membrane, toujours à base d'acide méthanesulfonique, a récemment été mis au point et testé sur quelques cycles [Leu11] montrant une efficacité énergétique acceptable (76 %).

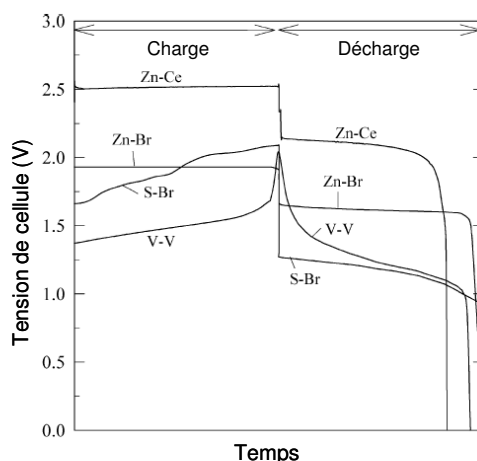


Figure I-3. Comparaison des réponses en tension, lors d'un cyclage charge/décharge, de différentes mono-cellule redox à circulation : vanadium-vanadium (V-V, 30 mA/cm²), zinc-brome (Zn-Br, 15 mA/cm²), brome-polysulfure (S-Br, 40 mA/cm²) et zinc-cérium sans membrane (Zn-Ce, 20 mA/cm²). D'après [Leu11].

Tableau I-1. Caractéristiques principales typiques des quatre systèmes redox à circulation actuellement commercialisés ou en démonstration. D'après [Sky11] et [Leu12].

Caractéristiques typiques	Type de batterie			
	Vanadium-vanadium	Brome-polysulfure	Zinc-brome	Zinc-cérium
Tension circuit ouvert (V)	1,4	1,5	1,8	2,4
Compositions possibles d'électrolytes	VOSO ₄ 1,6-2 M dans H ₂ SO ₄ aux deux électrodes	(+) NaBr 4 M (-) Na ₂ S ₄ 1,3 M	ZnBr ₂ 1-7,7 M dans KCl 4 M aux deux électrodes	Avec membrane : (+) Ce(CH ₃ SO ₃) ₃ 0,6 M + Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ 1,3 M (-) Ce(CH ₃ SO ₃) ₃ 0,72 M + Zn(CH ₃ SO ₃) ₂ 0,9 M
Densité d'énergie (Wh.kg ⁻¹)	20-35	20-30	65-75	12-20
Densité de courant (mA/cm ²)	40 (jusqu'à 100)	40	15	50
Rendement énergétique (%)	80	80	80	avec membrane : pas de données sans membrane : 75
Stade de développement	Démonstration + systèmes commerciaux	Démonstration	Démonstration + systèmes commerciaux	Démonstration

1.4. Limites et challenges futurs des batteries redox à circulation

Ainsi que nous l'avons vu au travers de la présentation de ces quelques technologies, les batteries redox à circulation n'en sont qu'à un stade de développement, même si quelques

installations commerciales sont proposées par certains fabricants, notamment pour les technologies vanadium et Zn-Br. Afin de rendre ces systèmes viables et compétitifs pour le stockage de l'électricité à grande échelle, il reste de nombreux verrous à lever pour la majorité des technologies en développement, alors que les plus matures ont besoin d'être optimisées. Pour ces dernières, les améliorations à apporter concernent toutes les échelles, des éléments individuels jusqu'aux modules et à l'assemblage des modules, en passant par la composition des électrolytes et les systèmes de gestion. Nous exposons, dans ce qui suit, une synthèse des différentes limites associées aux batteries redox et des recherches engagées ou à venir pour les pallier, dont certaines ont été évoquées précédemment.

Les limites associées aux batteries redox à circulation sont d'origines diverses. Elles concernent différents aspects dont les principaux sont :

- les performances intrinsèques des cellules ou des modules (rendement énergétique, densité énergétique et capacité),
- la durée de vie des éléments constitutifs (matériaux d'électrode et membrane notamment) et du système,
- les coûts associés aux différents éléments et aux électrolytes.

1.4.1. Performances

Le rendement énergétique du système est limité principalement par les cinétiques des réactions aux électrodes, par la conductivité de l'électrolyte et par les pertes inévitables d'énergie induit par le fonctionnement des pompes mais aussi par les courants de fuite se produisant dans les tubulures d'électrolyte. Une partie importante des recherches vise, ainsi que nous l'avons évoqué pour la batterie vanadium ou zinc-cérium, à améliorer l'activité des matériaux d'électrodes afin de diminuer les surtensions d'activation. Cela passe aussi souvent par l'emploi d'électrodes à forte surface spécifique comme les feutres de carbone ou de graphite. Les pertes d'énergie induites par le pompage et les courants de fuite se situent, quant à elles, autour de 3 à 5 % de l'énergie totale stockée par le système [Sky11]. Minimiser ses pertes passe par une optimisation de l'architecture en utilisant, par exemple, des tubulures de gros diamètre pour diminuer les pertes de charge et donc les pertes énergétiques par pompage. Ceci a cependant tendance à favoriser les courants de fuite entre les cellules. Ces derniers sont aussi favorisés par le nombre de cellules mises en série, qui se situe pratiquement autour de 20 ou 30 dans un assemblage bipolaire [Sky11]. La simulation numérique commence à émerger

dans le domaine des batteries à circulation et aura certainement un rôle important à jouer dans l'optimisation du rendement énergétique, car elle permet de prendre en compte plusieurs phénomènes simultanément, tels que le transport de matière et la distribution des fluides, et d'adapter en conséquence l'architecture fluidique pour minimiser les pertes [Xu13].

La densité énergétique des électrolytes est limitée par la solubilité des espèces actives et se situe dans la majorité des systèmes en deçà de 35 Wh/kg, ce qui restreint l'utilisation des batteries à circulation aux applications stationnaires. Parallèlement aux études menées pour garantir la stabilité des espèces en solution sur de plus grandes gammes de températures, des électrolytes support mixtes pourraient permettre, dans le cas du vanadium, d'augmenter la solubilité du vanadium de 2 à 2,7 mol/L (cf. § 1.3.2.2.). Des technologies à plus fortes densités énergétiques (vanadium-brome, vanadium-air, lithium) ont été proposées mais restent à ce jour au stade de recherche. Bien que d'autres systèmes à grande densité énergétique basés sur de nouvelles combinaisons de couples redox puissent naître, l'application automobile semble pour le moment hors d'atteinte.

La capacité de stockage, dépendant de la densité énergétique et de la quantité d'électrolyte employé, est souvent sujette à une diminution progressive au cours de la durée de vie des systèmes. Cette perte de capacité est liée d'une part à la migration des espèces actives au travers de la membrane mais est aussi induite par les réactions parasites aux électrodes telles que le dégazage d'oxygène et d'hydrogène. Pour le cas de la batterie tout-vanadium, le dégazage d'hydrogène à l'électrode négative, favorisé aux forts états de charge, et la réaction spontanée entre l'oxygène de l'électrolyte positif et les ions V(II) de l'électrolyte négatif, favorisent tous deux la diminution du rapport de concentration V(II)/V(III) relativement au rapport V(V)/V(IV). Si la perte de capacité induite par migration des espèces peut être palliée par remélange des électrolytes, celle induite par les réactions parasites nécessite un rééquilibrage chimique ou électrochimique pour restaurer les quantités initiales de chaque espèce. Des systèmes automatiques de contrôle et de rééquilibrage des électrolytes devront être développés pour faciliter la maintenance. Cela suppose de suivre régulièrement la composition des électrolytes par des méthodes d'analyse telles que la conductivité ou l'absorption U-V visible développées par l'équipe de Skyllas-Kazacos [Sky89].

1.4.2. Durée de vie

Beaucoup d'accumulateurs à circulation, de type démonstrateurs ou commerciaux, ont démontré leur capacité à fonctionner convenablement sur de longues périodes. C'est surtout le cas du vanadium pour lequel on parle souvent de plusieurs milliers de cycles possibles. De fait, la durée de vie ne semble plus être un véritable facteur limitant pour cette technologie et les recherches se focalisent davantage sur l'optimisation du fonctionnement, comme évoqué précédemment, ou sur la diminution des coûts comme nous allons le voir.

Pour les autres technologies, si l'on met de côté le phénomène de perte de capacité évoqué plus haut, les principales défaillances ont pour origine la dégradation chimique ou l'encrassement de la membrane (ce qui nécessite l'utilisation de membranes résistantes comme le Nafion ou d'électrolyte très pur), la dégradation des matériaux d'électrodes ou des plaques bipolaires favorisée par les surcharges, ou encore des courts circuits dans certains cas comme la formation de dendrites de zinc dans la technologie zinc-brome.

1.4.3. Coûts

Enfin, le coût d'un système de stockage reste un élément essentiel à prendre en compte car, même si le coût par unité d'énergie diminue significativement pour de grande capacité de stockage, les matières premières et les éléments constitutifs des cellules demeurent, pour la plupart, relativement chers.

Les coûts associés à chacun des constituants changent d'une technologie à l'autre suivant que les réactifs sont des éléments rares ou non, et que le système nécessite une membrane. Les oxydes ou les sulfates de vanadium sont assez coûteux alors que les technologies à base de fer ou de zinc utilisent des matières premières dont les prix sont nettement plus avantageux. La membrane est souvent l'élément le plus coûteux des réacteurs. Beaucoup de systèmes emploient le Nafion qui possède, comme nous l'avons dit plus haut, une très bonne stabilité chimique mais qui est parmi les conducteurs ioniques les plus chers. Ainsi les recherches s'activent pour la mise au point de membranes meilleur marché mais aucune n'a pour le moment réellement percé. La mise au point de membrane peu sujette à l'encrassement permettra aussi l'emploi de matière première moins pure donc moins chère.

Le poids relatif des différents constituants dans le prix total change selon la capacité du système de stockage. Comme les batteries redox se caractérisent par un découplage entre capacité (quantité d'électrolyte) et puissance (nombre et taille des cellules et modules), plus la

capacité s'accroît et plus la part des éléments d'assemblage dans le prix total diminue tandis que celle des réactifs augmente. Basée sur le récent modèle proposé par l'équipe de Viswanathan [Vis12] du Pacific Northwest National Laboratory, la figure I-4 présente les coûts relatifs des constituants d'une batterie vanadium 1 MW comprenant 2,5 mol/L de réactif (avec électrolyte support mixte $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$), selon que la capacité contenue dans les réservoirs équivaut à 0,25 MWh ou à 4 MWh. Comme on peut le constater, le coût de la membrane séparatrice, prise dans l'étude à 500 \$/m², représente 44 % du coût total pour le système à faible capacité et descend à 27 % pour celui à forte capacité. La part du pentoxyde de vanadium (24 \$/kg) augmente dans le même temps de 8 à 43 % du fait de la multiplication par 16 des quantités requises. Nous pouvons ainsi noter que même à forte capacité, le coût de la membrane reste significatif puisqu'elle représente plus du quart du prix total de l'ensemble 1 MW/4 MWh.

Le prix total d'un système vanadium 1 MW a été estimé, dans cette même étude, en fonction de la capacité de stockage. Le coût de revient du kilowattheure est de plus de 4000 \$ pour une capacité de 0,25 MWh, et tombe en-dessous de 500 \$ pour 4 MWh de capacité. En augmentant encore la capacité, le coût diminue vers une asymptote correspondant au prix des matières premières de l'électrolyte.

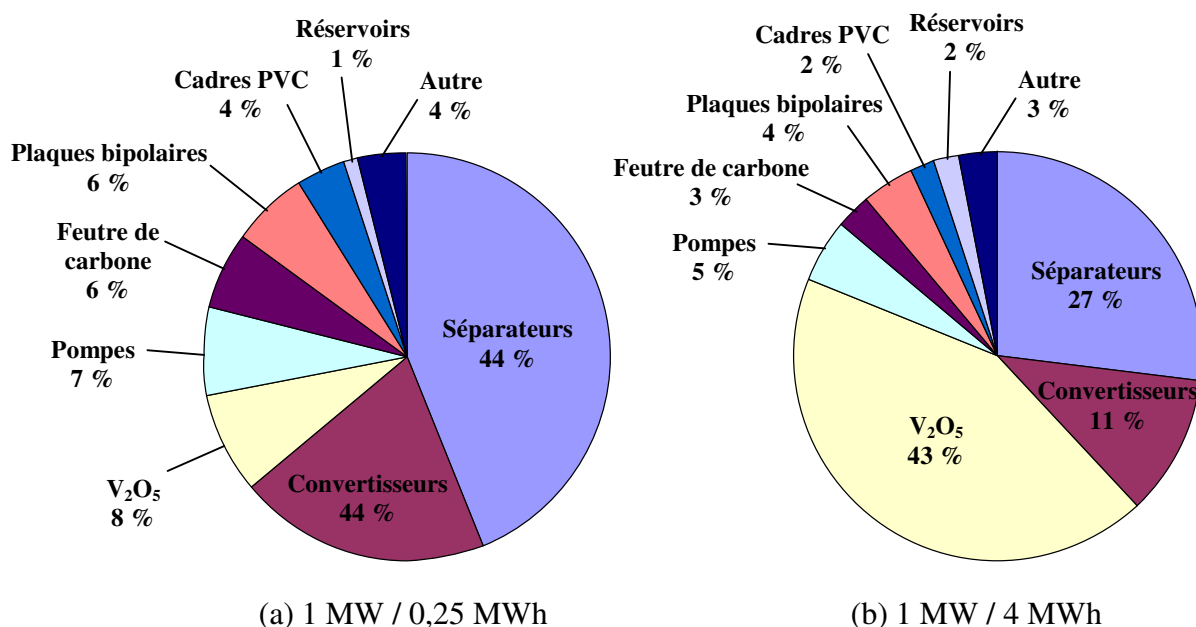


Figure I-4. Répartition des coûts des différents constituants d'un système vanadium-vanadium (2,5 mol/L) de puissance 1 MW en fonction de sa capacité : (a) 0,25 ; (b) 4 MWh. D'après [Vis12].

2. Technologie plomb soluble-acide méthanesulfonique

2.1. Introduction

Le plomb est employé traditionnellement dans les batteries plomb-acide sulfurique depuis plus de cent cinquante ans. Dans ces batteries, les matières actives se présentent sous forme uniquement solide du fait de la très faible solubilité des composés du plomb dans l'acide sulfurique. Les électrodes font intervenir les couples $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ (électrode positive) et PbSO_4/Pb (électrode négative) et sont le siège de réactions en phase solide.

La mise au point de batteries dont les produits de décharge sont des composés solubles du plomb remonte au milieu du 20^{ème} siècle avec l'introduction d'électrolytes à base d'acide perchlorique (HClO_4), d'acide fluoroborique (HBF_4) ou encore d'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6) dans lesquels le plomb au degré d'oxydation II peut être dissous [Sch46, Whi47, Mcd72]. Les électrodes, composées de dioxyde de plomb (à la positive) et de plomb (à la négative) déposés ou empâtés sur les collecteurs de courant, se dissolvent donc dans l'électrolyte pendant la phase de décharge. Ce type de batteries constituait des systèmes primaires, c'est-à-dire non rechargeables, qui pouvaient être utilisés comme générateurs d'urgence – l'électrolyte était alors introduit dans le système au moment voulu.

Par la suite plusieurs brevets ont été déposés concernant des batteries secondaires (rechargeables) utilisant du plomb à l'état soluble dans les acides précédemment mentionnés et des électrodes inertes sur lesquelles viennent se déposer, en charge, le dioxyde de plomb et le plomb. Parmi eux, Wurmb et al. [Wur78] introduisirent dans leur brevet la possibilité de faire circuler l'électrolyte et d'utiliser certains additifs, comme le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui aiderait à la dissolution du dioxyde de plomb pendant les phases de décharge (voir chapitre III). Henk et al. [Hen82] ont été les premiers à proposer l'utilisation d'acide méthanesulfonique comme additif à l'acide hexafluorosilicique. Aucune réelle étude n'a cependant été publiée sur les performances de ces batteries et le fait est qu'elles n'ont manifestement pas été développées à grande échelle.

Ce n'est qu'en 2004 que le concept d'une véritable batterie secondaire Pb/PbO_2 utilisant du plomb soluble, dans laquelle l'électrolyte est stocké en réservoir et acheminé, via des pompes, vers les électrodes, a été proposé et testé. Une équipe de l'université de Southampton (D. Pletcher et al.) propose ainsi d'utiliser une solution électrolytique à base exclusive d'acide méthanesulfonique dans laquelle les ions Pb^{2+} sont parfaitement

solubles [Haz04]. Dans une dizaine de publications, parues entre 2004 et 2010, les auteurs présentent les caractéristiques et les performances en cyclage de mono-cellules à électrodes planes.

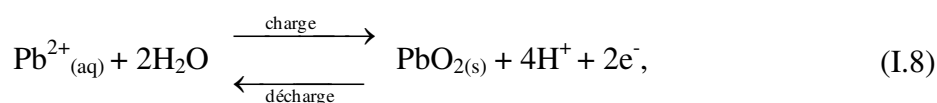
La majorité des études [Haz04, Ple04, Ple05, Haz05, Ple08a, Ple08b, Li09] ont été menées dans un premier temps avec des électrodes de faibles dimensions (2 cm²) dans des cellules à circulation ou en simple b  cher avec agitation magnétique. Dans ces configurations, la variation des concentrations en espèces actives est négligeable de part le faible rapport de la surface d'électrodes sur le volume d'électrolyte. Celles-ci sont testées sous différentes conditions de courants, de taux de charges, de températures ou de composition d'électrolyte. Les problématiques associées au fonctionnement de chacune des électrodes ont été identifiées. Des additifs sont également proposés qui peuvent être avantageusement incorporés à l'électrolyte pour améliorer la qualité des dépôts, notamment du plomb. Dans un second temps, les auteurs présentent les caractéristiques en cyclage de cellules à circulation à électrodes planes de plus grandes dimensions (100 cm²), pour lesquelles la variation des concentrations n'est plus négligeable [Col10a, Col10b, Wil10], et en proposent un modèle numérique [Sha10].

Nous exposons, dans ce qui suit, une synthèse des principaux résultats issus de cette série de publications afin de situer le contexte et définir les objectifs de la thèse.

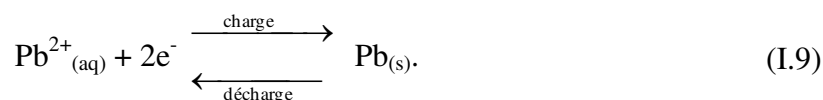
2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule redox Pb-AMS

La batterie plomb-acide méthanesulfonique (voir schéma figure I-5) est un système dans lequel l'énergie est stockée par formation d'un dépôt aux deux électrodes. L'électrolyte est une solution de méthanesulfonate de plomb (Pb(CH₃SO₃)₂) et d'acide méthanesulfonique (CH₃SO₃H, que nous abr  gerons par AMS). En charge, les ions Pb²⁺ présents en solution se déposent par oxydation sous la forme de dioxyde de plomb (PbO₂)    l'électrode positive et par réduction sous la forme de plomb métallique (Pb)    l'électrode négative. En décharge, les deux dépôts se redissolvent en restituant les ions Pb²⁺ dans l'électrolyte selon les demi-réactions suivantes :

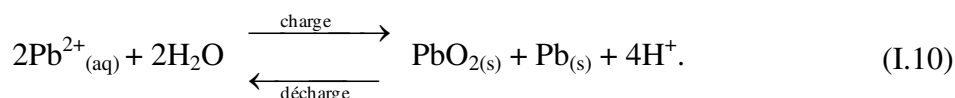
-   lectrode positive ($E^0 = 1,46 \text{ V vs. H}^+/\text{H}_2$) :



- électrode négative ($E^0 = -0,13 \text{ V vs. } H^+/H_2$) :



La réaction globale de fonctionnement du réacteur s'écrit alors :



La force électromotrice standard du système est proche de 1,6 V. Comme on peut le constater, la demi-réaction se déroulant à la surface de l'électrode positive implique, dans le sens de la charge (oxydation), la formation de quatre protons issus de la décomposition de deux molécules d'eau. La demi-réaction d'électrode négative ne fait intervenir quant à elle que l'élément plomb. Il apparaît ainsi dans l'équation bilan qu'il y a libération dans l'électrolyte de quatre protons pour la consommation aux électrodes de deux ions Pb^{2+} dans le sens de la charge. De ce fait, pendant le processus de charge, il y a augmentation de la concentration en acide dans l'électrolyte, à une vitesse deux fois plus grande que celle de la consommation du plomb(II). Si l'électrolyte contient, dans l'état déchargé, du méthanesulfonate de plomb à une concentration de 1,5 mol/L sans acide méthanesulfonique, il ne contiendra, à la fin d'une charge complète, quasiment plus de plomb et la concentration d'acide sera proche de 3 mol/L.

Par ailleurs, les produits de réaction issus de la charge étant séparés physiquement, ils ne risquent pas de réagir spontanément entre eux. En conséquence, aucun séparateur n'est requis et le système ne nécessite qu'un seul réservoir d'électrolyte contenant la seule espèce active soluble constituée des ions Pb^{2+} . Cela constitue potentiellement un net avantage par rapport à la plupart des batteries à circulation puisque, d'une part, les problèmes classiquement associés aux membranes, comme la perte de capacité liée à la migration des espèces actives sont éliminés, et d'autre part l'architecture des cellules s'en trouve simplifiée et les coûts fortement réduits.

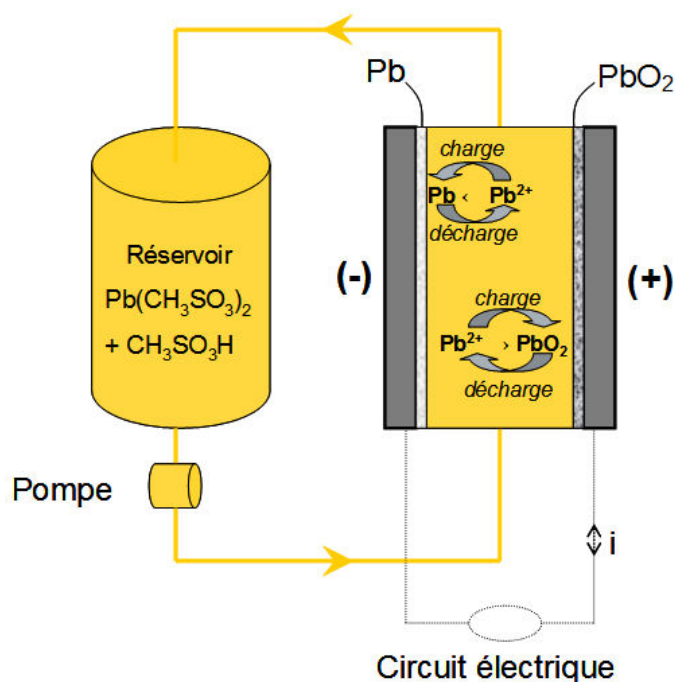


Figure I-5. Schéma résumant le principe de fonctionnement d'un réacteur à circulation de type plomb soluble-acide méthanesulfonique.

L'acide méthanesulfonique présente, enfin, certains avantages par rapport aux acides couramment employés dans l'électrochimie du plomb, tels que l'acide fluoroborique et l'acide hexafluorosilicique. C'est un acide biodégradable dont les produits de dégradation ultimes sont les ions sulfates et le dioxyde de carbone, tous deux inoffensifs. Les acides précédemment mentionnés peuvent se dissocier par hydrolyse anodique en HF, BF₃ ou SiF₄ qui sont des produits volatiles très toxiques, alors que l'AMS est stable. Pour cette raison, il est souvent considéré comme un acide « vert », respectueux de l'environnement. Il permet également de contenir une grande quantité d'ions Pb²⁺ à l'état soluble : la solubilité du sel Pb(CH₃SO₃)₂ est d'environ 2,6 mol/L dans l'eau à 22°C [Ger02].

2.3. Etudes de cellules à électrodes planes de faibles dimensions

2.3.1. Caractéristiques générales (tension, rendements)

2.3.1.1. Réponses en tension

Trois réponses en tension typiques d'une mono-cellule constituée de deux électrodes planes de faible surface (2 cm², avec mousse de nickel à la négative et carbone vitreux à la positive) placées en vis-à-vis sont présentées figure I-6. Elles correspondent chacune à une densité de courant différente appliquée aux électrodes (20, 40 et 60 mA/cm²).

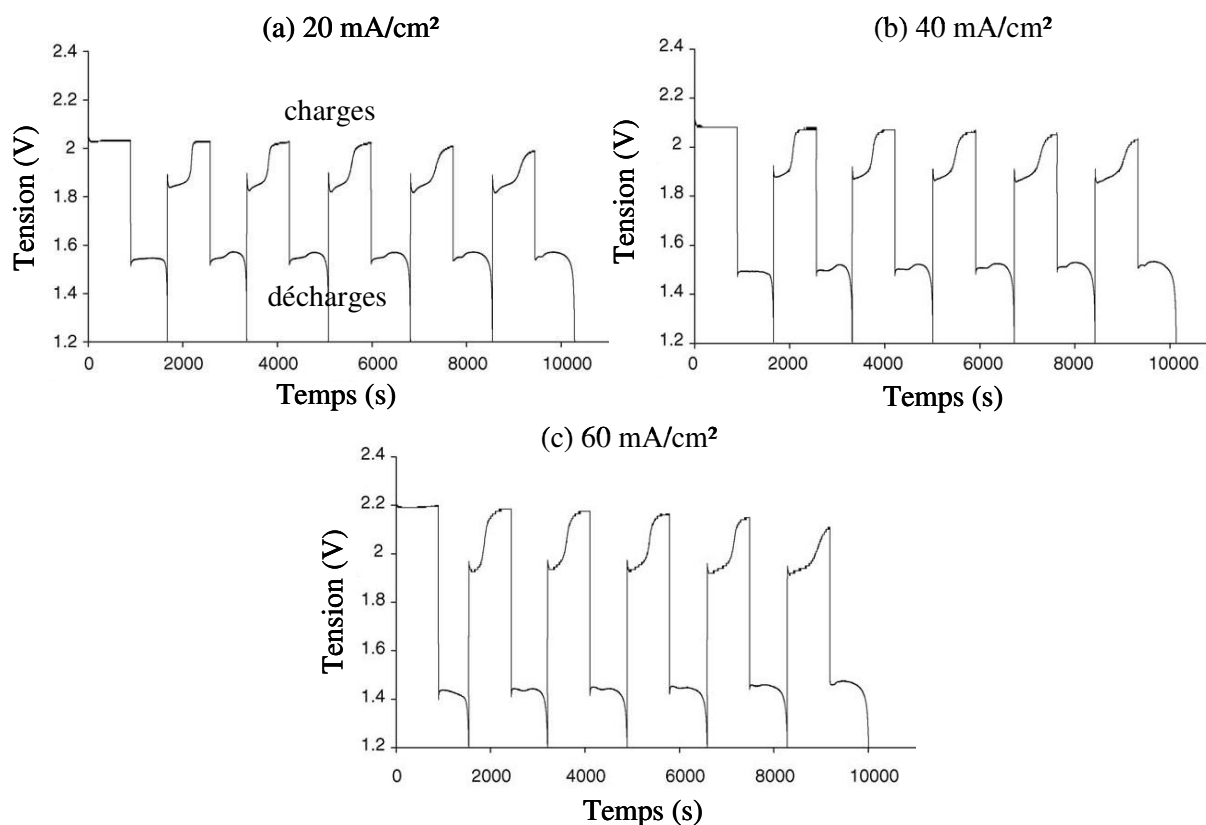


Figure I-6. Réponse en tension d'une mono-cellule constituée de deux électrodes planes de 2 cm² (mousse de nickel à la négative, carbone vitreux à la positive) en fonction de la densité de courant : (a) 20 mA/cm², (b) 40 mA/cm² et (c) 60 mA/cm². Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1,5 M + CH₃SO₃H 0,9 M. Distance inter-électrodes : 4 mm. Température ambiante. D'après [Ple05].

Comme on peut le constater, de la fig. I-6(a) à la fig. I-6(c) les surtensions augmentent significativement avec la densité de courant. Les premières charges se font à une tension de ~2.03, 2.08 et 2.2 V et les décharges à 1.56, 1.48 et 1.43 V aux densités de courant respectives de 20, 40 et 60 mA/cm². Cela est dû à deux phénomènes. D'une part il y a, comme pour toutes les cellules électrochimiques, présence de chutes ohmiques dans l'électrolyte qui sont proportionnelles au courant ; d'autre part, le système est caractérisé par des surtensions d'activation significatives associées à la cinétique lente du couple PbO₂/Pb²⁺ à l'électrode positive, alors que la cinétique du couple Pb²⁺/Pb à l'électrode négative est très rapide.

Pour illustrer la différence de cinétique entre les deux couples électrochimiques, la figure I-7 présente la réponse en tension d'une électrode de carbone vitreux soumise à un cyclage galvanostatique de dépôt/dissolution de plomb d'une part et de dioxyde de plomb d'autre part. Les écarts de potentiel entre le dépôt et la dissolution sont radicalement différents

d'un couple à l'autre : moins de 100 mV pour le plomb et près de 450 mV pour le dioxyde de plomb.

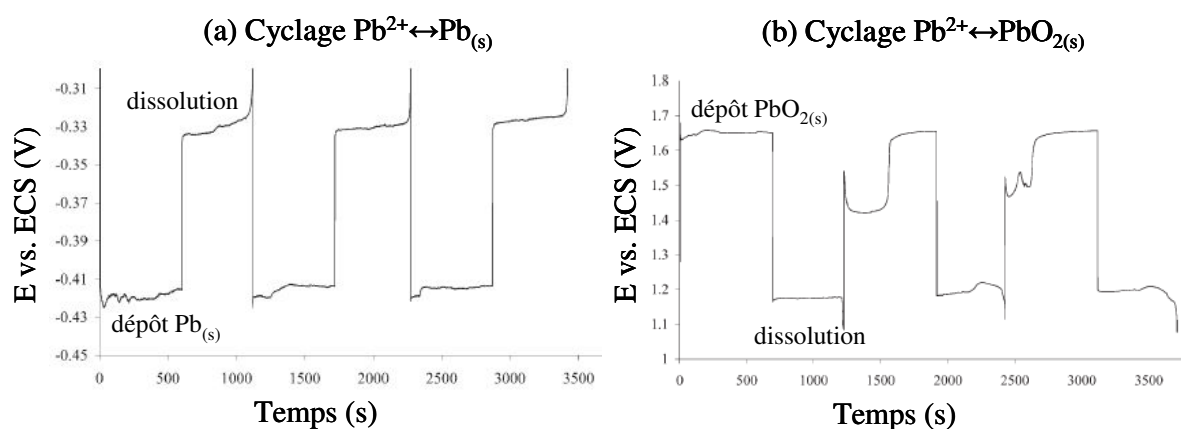


Figure I-7. Cyclages galvanostatiques (a) du plomb et (b) du dioxyde de plomb, sur électrode à disque tournant de carbone vitreux (900 tr/min) en cellule à trois électrodes. Densité de courant : 50 mA/cm². Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1,5 M + CH₃SO₃H 0,9 M. Température : 313 K. D'après [Haz04].

De fait l'électrode négative engendre peu de surtensions, sa cinétique étant quasiment réversible comme c'est le cas pour de nombreux métaux. En revanche l'électrode positive, qui est associée à une demi-réaction plus complexe, participe pour une grande part aux écarts de tension entre la charge et la décharge dans le cas de la mono-cellule dont les réponses en tensions sont présentées figure I-6. Les chutes ohmiques ont quant à elles été estimées, pour cette géométrie de cellule (distance inter-électrodes de 4 mm) et cet électrolyte (Pb(II) 1,5 M + AMS 0,9 M), à une hauteur de 40, 80 et 120 mV dans l'écart de tension observé à 20, 40 et 60 mA/cm², respectivement. La part des chutes ohmiques dans les surtensions est ainsi d'environ 9, 13 et 16 % pour ces densités de courants, le reste étant dû aux surtensions électrochimiques à l'électrode positive.

Bien sûr, la contribution des chutes ohmiques est dépendante de la conductivité de l'électrolyte ainsi que de la distance entre les deux électrodes. Il a été notamment montré dans l'étude préliminaire aux batteries [Haz04] que la conductivité d'une solution méthanesulfonate de plomb-acide méthanesulfonique augmente avec la concentration en acide et diminue légèrement avec la concentration du sel de plomb. Une solution molaire en Pb(II) est deux fois plus conductrice si elle contient une concentration en AMS de 2 mol/L (0,275 Ω⁻¹.cm⁻¹) que si elle n'en contient que 0,5 mol/L (0,135 Ω⁻¹.cm⁻¹). Ainsi, les chutes ohmiques seront plus importantes en électrolyte moins concentré en acide. Il n'en demeure pas moins que dans la majorité des réacteurs à électrodes planes et des compositions

d'électrolyte étudiés par l'équipe de Southampton, c'est la cinétique de la demi-réaction (I.8) qui détermine les tensions de charge et de décharge et donc le rendement énergétique du système.

Un autre aspect qui ressort des profils temporels de tension de cellule en cyclage galvanostatique est la forme complexe que ceux-ci présentent lors des charges. En effet, et comme le montre la figure I-6, si la première charge se déroule à une tension relativement constante, les charges suivantes commencent à une tension plus faible puis augmente progressivement pour atteindre un plateau vers la fin de recharge. La valeur de la tension à ce plateau est voisine de celle associée à la première charge. Il peut être constaté à la vue de la figure I-7 que ce phénomène est associé à l'électrode positive, puisque le cyclage galvanostatique de dépôt-dissolution du dioxyde de plomb en cellule électrochimique à trois électrodes fait apparaître des évolutions similaires pour le potentiel de l'électrode de travail (fig. I-7(b)).

Cette évolution surprenante du potentiel de recharge de l'électrode positive a été interprétée comme étant le résultat de la présence d'une deuxième réaction électrochimique, en plus de la réaction (I.8), lors du processus de recharge [Ple04]. En effet, en fin de décharge, un résidu de matière reste à la surface de l'électrode positive provenant de la réduction incomplète de dioxyde de plomb. Appuyée sur une ancienne étude de Beck et Böhn [Bec75], l'hypothèse formulée est que cette espèce est un résidu non soluble de Pb(II), probablement formé par une augmentation du pH en fin de processus de dissolution, qui se réoxyde en PbO₂ plus facilement que les ions Pb²⁺ en solution lors de la recharge suivante. Il en résulte un potentiel d'électrode plus faible que lors de la première charge pour laquelle le PbO₂ ne pouvait se déposer – l'électrode étant vierge – qu'à partir des ions Pb²⁺_(aq). L'augmentation de la tension vers la fin de recharge serait le signe que la réaction d'électrode est de nouveau la réaction (I-8) de dépôt de PbO₂ via les ions Pb²⁺_(aq). En substance, ces périodes de charge à plus faibles tensions sont bénéfiques pour la batterie puisqu'elle diminue les pertes énergétiques.

2.3.1.2. Rendements faradiques et énergétiques : influence des conditions d'utilisation

Le rendement faradique d'une cellule, qui est le rapport de la quantité de charges restituée en décharge sur celle apportée aux électrodes en charge, est dans la plupart des cas inférieur à 100 %. Dans le cas des réacteurs plomb soluble-AMS mis au point par l'équipe de Southampton, il se situe en général entre 80 % et 90 %. Certaines conditions d'utilisation

peuvent mener à des rendements légèrement supérieurs à 90 % ou à l'inverse bien inférieur à 80 %.

A l'origine de ces pertes de charges, trois phénomènes ont été identifiés :

- dissolution (ou réduction) incomplète du dioxyde de plomb à l'électrode positive, qui se traduit, après la décharge, par la présence de résidus d'oxydes de plomb sur l'électrode positive et entraîne également, par bilan de charge, des résidus de plomb à l'électrode négative. Cette réduction incomplète du PbO_2 est expliquée par un appauvrissement brutal en protons dans les pores du dépôt, qui conduit (d'après la loi de Nernst) à la chute du potentiel d'électrode positive et à l'arrêt prématuré de la décharge,

- décrochement du dioxyde de plomb de la surface de l'électrode positive en fines particules solides dans l'électrolyte,

- dégagement d'oxygène à l'électrode positive et, dans une moindre mesure, d'hydrogène à l'électrode négative, tous deux rendus possibles par les valeurs des potentiels standards des couples Pb^{2+}/Pb et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ relativement aux potentiels standards des couples H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (cf. fig. I-8). Ces phénomènes, qui se produisent en charge et sont notamment favorisés par une faible concentration des ions Pb^{2+} dans l'électrolyte, conduisent à la consommation d'une partie du courant qui ne peut être restitué en décharge.

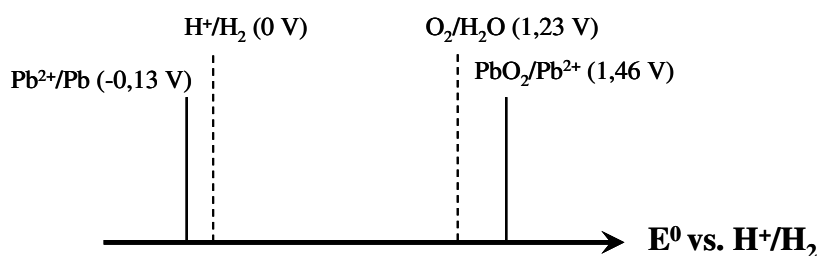


Figure I-8. Positions des potentiels standards des couples $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb par rapport aux potentiels standards de dégagement de dioxygène à partir de l'eau et de dihydrogène à partir des protons.

Le rendement énergétique – rapport de l'énergie restituée en décharge sur l'énergie injectée en charge – dépend, quant à lui, à la fois des surtensions engendrées par les réactions d'électrodes et les chutes ohmiques et du rendement faradique. Pour le système Pb-AMS, il se situe entre 60 et 70 % pour la plupart des cellules et des conditions testées.

De nombreux facteurs peuvent ainsi influencer les rendements faradiques et énergétiques tels que la densité de courant, la composition de l'électrolyte, la température ou encore les matériaux d'électrodes. Les tableaux I-2, I-3 et I-4 présentent respectivement

l'effet de la densité de courant de décharge, de la composition de l'électrolyte et de la température sur les valeurs des rendements obtenues sur quelques cycles dans des cellules à électrodes de 2 cm² (carbone vitreux à la positive, mousse de nickel à la négative).

Tableau I-2. Effet de la densité de courant de décharge sur la tension et les rendements faradique et énergétique. La cellule (électrodes de 2 cm² espacées de 4 mm) est chargée à 20 mA/cm² pendant 1h. Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1,5 M + CH₃SO₃H 0,9 M. Température ambiante. D'après [Ple05].

Densité de courant de décharge (mA/cm ²)	Tension de décharge (V)	Rendement faradique (%)	Rendement énergétique (%)
20	1,56	85	66
40	1,48	78	59
60	1,43	77	58
80	1,33	65	42
100	1,26	62	44

Tableau I-3. Effet de la composition d'électrolyte sur les rendements faradique et énergétique. La cellule (électrodes de 2 cm² espacées de 4 mm) est cyclée six fois à 20 mA/cm² avec charges de 900 s. Température ambiante. D'après [Ple05].

Composition de l'électrolyte (mol/L)		Tension de circuit ouvert (V)	Rendement faradique (%)	Rendement énergétique (%)
Pb(CH ₃ SO ₃) ₂	CH ₃ SO ₃ H			
1,5	0,9	1,71	93	76
0,5	2,9	1,78	86	72
0,1	3,7	1,83	63	54

Tableau I-4. Effet de la température sur les tensions et les rendements faradique et énergétique. La cellule (électrodes de 2 cm² espacées de 4 mm) est cyclée à 20 mA/cm² avec charges de 900 s. Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1,5 M + CH₃SO₃H 0,9 M. Température ambiante. D'après [Ple05].

Température (°C)	Tensions (V)		Rendement faradique (%)	Rendement énergétique (%)
	Charge	Décharge		
0	2,04	1,54	91	72
25	2,01	1,54	93	76
40	1,95	1,56	90	74
50	1,89	1,57	77	67
60	1,84	1,57	67	59

Une augmentation de la densité de courant de décharge vers 80-100 mA/cm² implique une diminution significative du rendement faradique et, parallèlement, les plus faibles tensions de décharge font diminuer le rendement énergétique. Des efficacités proches de 80 % en charges et de 60 % en énergie sont tout de même à noter pour la gamme 20-60 mA/cm² (tableau I-2).

La composition de l'électrolyte (tableau I-3) commence à devenir problématique quand la quantité de plomb dissous avoisine 0,1 mol/L. A cette concentration, le dégazage d'oxygène à l'électrode positive consomme une partie significative du courant et cela se traduit par une chute du rendement faradique et avec lui du rendement énergétique.

Le réacteur présente des performances similaires dans la gamme de température 0-40°C. Au-delà, l'efficacité faradique diminue significativement ainsi que l'efficacité énergétique malgré une nette diminution des surtensions (tableau I-4).

Enfin, ces études menées sur électrodes de faibles dimensions montrent que les matériaux d'électrodes peuvent avoir une influence sur les performances. Des électrodes planes en composite carbone/polymère, de surface lisse, engendrent des pertes d'efficacité faradique liées au détachement important du PbO₂. L'utilisation, pour le dépôt de PbO₂, d'une surface active constituée de carbone vitreux réticulé présentant une structure microscopique à trois dimensions améliore le rendement énergétique par rapport à une structure véritablement plane, du fait de la diminution des surtensions électrochimiques, et le rendement faradique est aussi amélioré par une meilleure adhérence du PbO₂.

2.3.2 Etudes du plomb à l'électrode négative

Comme nous l'avons vu, les performances d'une cellule plomb soluble-AMS sont principalement limitées par l'électrochimie du dioxyde de plomb à l'électrode positive, la réduction incomplète et le dégagement d'oxygène limitant le rendement faradique alors que la cinétique de réaction diminue l'efficacité énergétique. Cependant, même si sa cinétique est élevée, que sa dissolution n'est pas limitante et que son adhérence sur de nombreux substrats est bonne, le plomb n'est pas exempt de défauts. Il arrive sous certaines conditions que la formation de dendrites court-circuite la cellule par contact avec l'électrode positive.

La figure I-9 présente une photographie prise en microscopie électronique à balayage illustrant des dendrites formées après une charge de trois heures à 20 mA/cm² sur carbone vitreux réticulé et ayant mené à un court-circuit de la cellule. Un certain nombre d'additifs d'électrolyte ont donc été passés au crible en vue de prévenir la formation de dendrites. La qualité des dépôts de plomb a également été étudiée sur une grande gamme de concentrations en Pb²⁺ et en acide.

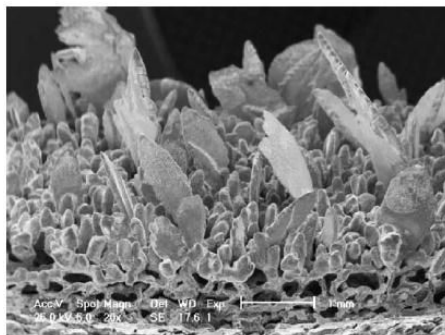


Figure I-9. Photographie par microscopie électronique à balayage du dépôt de plomb formé sur carbone vitreux réticulé après charge de la cellule à 20 mA/cm² pendant 3h. [Haz05].

2.3.2.1. Additifs pour le plomb

- Lignosulfonate de sodium :

Le premier additif testé en vue d'obtenir des dépôts de plomb plus uniformes est le lignosulfonate de sodium. Introduit dans l'électrolyte Pb-AMS à hauteur de 1 à 5 g/L, il s'est montré capable d'homogénéiser significativement le dépôt de plomb en le rendant plus lisse et en évitant la formation de structures verticales, sur de nombreuses électrodes à base de nickel ou de carbone. En revanche, il induit à l'électrode positive des surtensions et des pertes d'efficacité faradique associées, selon les auteurs, à un dégagement plus important d'oxygène. Les cellules cyclées en présence de lignosulfonate de sodium dans l'électrolyte voient ainsi leurs performances sensiblement diminuées.

- Cation hexadecyltriméthylammonium :

Une trentaine d'autres additifs ont été incorporés à l'électrolyte et la qualité du plomb déposé sur électrode en composite carbone/polymère ou en graphite après une charge de quelques heures d'une cellule à circulation a été comparée, visuellement, à celle obtenue dans les mêmes conditions sans additif.

Il ressort que certains additifs, utilisés à des concentrations de quelques millimoles par litre comme le Triton™ X100, le Brij™ 56, le Tyloxapol™ ainsi que des cations composés de longues chaines tetraalkylammonium, ont des effets nettement bénéfiques d'homogénéisation du plomb qui, sans additif, affiche des structures à protubérances verticales dans la direction de l'électrode positive. La figure I-10 illustre la différence d'homogénéité entre le plomb déposé sans additif et celui qui peut être obtenu avec les additifs précédemment cités.

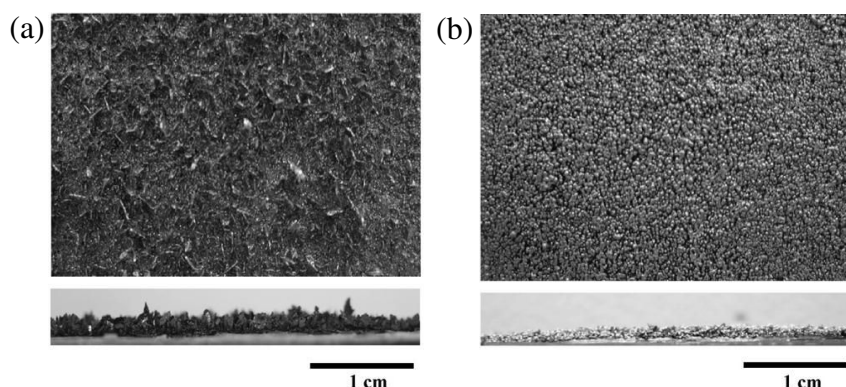


Figure I-10. (a) Plomb déposé sans additif dans l'électrolyte ; (b) Plomb obtenu avec les meilleurs additifs tels que le cation hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) à 5 mM. Charge de quelques heures avec électrode négative en composite carbone/polymère ou en graphite. Densité de courant : 20 ou 40 mA/cm². [Ple08a].

Certains de ces additifs peuvent cependant s'oxyder à l'électrode positive au cours du cyclage. Seuls les cations de type tetraalkylammonium se sont montrés stables et c'est finalement le cation hexadecyltriméthylammonium ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$, abrégé HDTMA) qui a été considéré comme étant le plus satisfaisant.

Les voltampérogrammes de la figure I-11 présentent le courant associé au dépôt de plomb, avec et sans HDTMA dans l'électrolyte, sur une électrode à disque tournant de carbone vitreux lors d'un balayage cathodique du potentiel. En présence d'HDTMA, un courant limite lié à la diffusion des ions Pb^{2+} en solution apparaît. Au contraire, l'absence d'additif dans l'électrolyte conduit à une augmentation du courant vers de très fortes valeurs sans limitation par la diffusion, du fait de l'augmentation rapide de la surface du plomb par les dendrites. Le HDTMA a donc un effet clairement inhibiteur sur la formation des dendrites de plomb à fortes densités de courant.

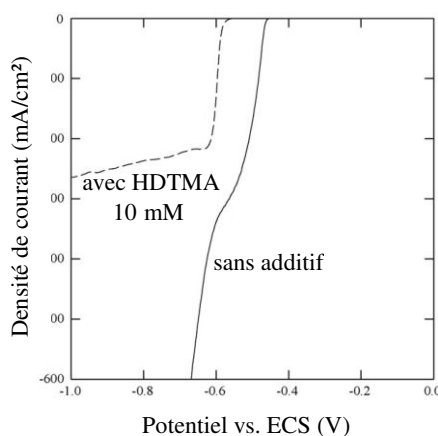


Figure I-11. Voltampérogrammes enregistrés sur électrode à disque tournant de carbone vitreux (400 tr/min) lors du dépôt de plomb sans additif et avec des cations HDTMA à 10 mM dans l'électrolyte comprenant $Pb(CH_3SO_3)_2$ 0,5 M + CH_3SO_3H 1 M. [Ple08a].

2.3.2.2. Influence de la densité de courant et de la composition d'électrolyte

L'additif cationique HDTMA ayant été identifié comme agent homogénéisateur et inhibiteur de dendrites, l'effet de la densité de courant ainsi que des concentrations respectives de l'électrolyte en plomb et en acide sur la morphologie du dépôt de plomb a fait l'objet d'une étude détaillée en cellule de Hull.

La figure I-12 présente des images MEB de la surface du plomb prises à différents endroits correspondant à différentes densités de courant le long de la cellule de Hull, en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1 M. A faible densité de courant (20 mA/cm^2), le dépôt présente une structure compacte à grains hémisphériques relativement jointifs. Une morphologie similaire est observée jusqu'à 30 mA/cm^2 . Quand la densité de courant augmente, il y a apparition d'une couche secondaire constituée de grains anguleux de plus en plus volumineux. A 70 mA/cm^2 , la surface est dominée par ces grains de plusieurs centaines de microns et d'orientation aléatoire, créant une structure à trois dimensions.

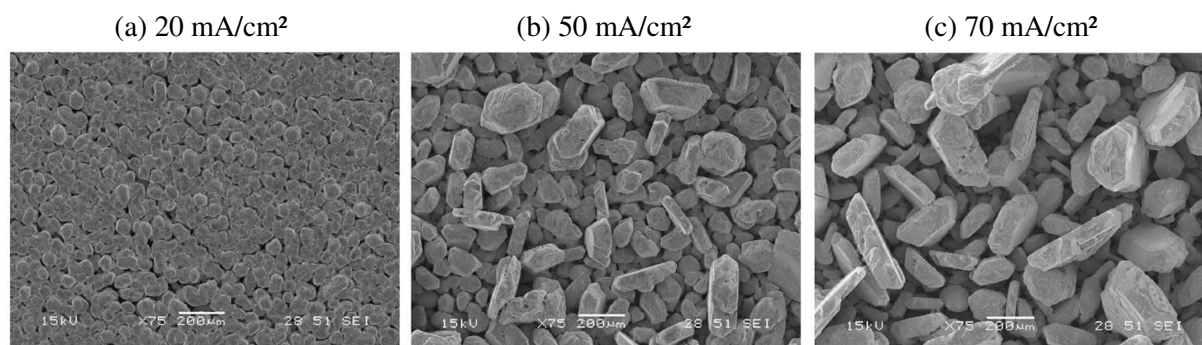


Figure I-12. Images MEB illustrant le changement de morphologie de la surface du plomb avec la densité de courant appliquée : (a) 20 mA/cm^2 , (b) 50 mA/cm^2 et (c) 70 mA/cm^2 . Temps de Dépôt : 2h. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1 M. [Ple08a].

Les influences possibles des concentrations électrolytiques en plomb et en acide apparaissent sur les images MEB des figures I-13 et I-14, présentant respectivement les morphologies du dépôt de plomb obtenues à 50 mA/cm^2 avec deux concentrations de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (0,5 et 1,5 mol/L) et celles obtenues à la même densité de courant avec deux concentrations de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1 et 2,4 mol/L), en présence de l'additif HDTMA.

D'une part, une augmentation de la concentration en ions Pb^{2+} de 0,5 à 1,5 mol/L entraîne, comme le montrent les figures I-13(a) et I-13(b), un effet similaire à celui induit par une augmentation de la densité de courant, avec croissance de gros grains en surface. En comparant les morphologies des figures I-12(b) et I-13(a) qui ont été obtenues dans les

mêmes conditions à l'exception de la présence de l'additif HDTMA pour I-13(a), on note l'effet homogénéisant de ce dernier qui conduit à des grains plus solidaires entre eux.

D'autre part, une augmentation de l'acidité de la solution au-delà de 2 mol/L conduit également à une détérioration de la compacité du dépôt, comme l'atteste la figure I-14(b). A contrario, l'absence totale d'acide dans l'électrolyte réduit considérablement la croissance de cristaux secondaires, même en présence d'une concentration importante de Pb^{2+} . La morphologie apparaît ainsi bien plus compacte sur la figure I-15, qui est le pendant de la figure I-13(b) sans acide.

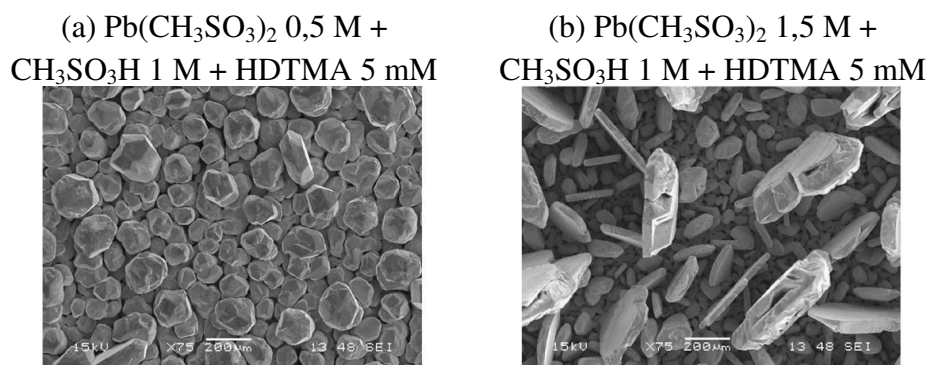


Figure I-13. Effet de l'augmentation de la concentration en Pb^{2+} sur la morphologie du plomb : (a) 0,5 mol/L et (b) 1,5 mol/L. Densité de courant : 50 mA/cm². [Ple08a].

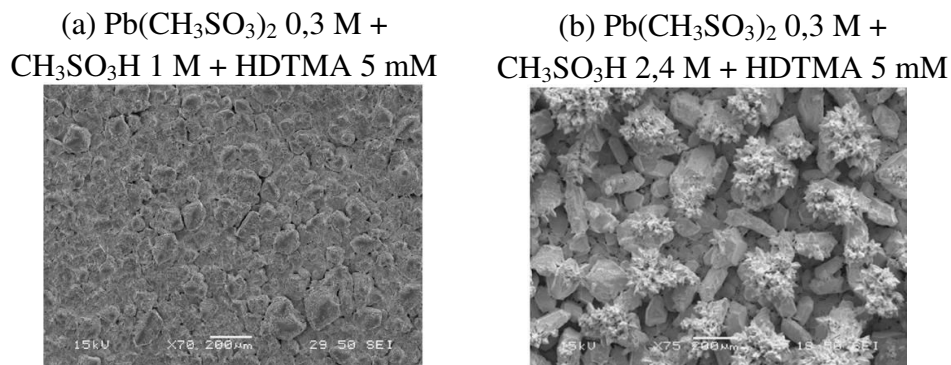


Figure I-14. Effet de l'augmentation de la concentration en acide sur la morphologie du plomb : (a) 1 mol/L et (b) 2,4 mol/L. Densité de courant : 50 mA/cm². [Ple08a].

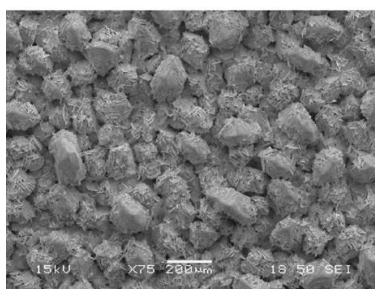


Figure I-15. Morphologie du plomb déposé en l'absence d'acide. Electrolyte : $Pb(CH_3SO_3)_2$ 1,5 mol/L + HDTMA 5 mM. Densité de courant : 50 mA/cm². [Ple08a].

En résumé, des dépôts de plomb de bonne qualité avec une structure de grains compacte sont obtenus aux plus faibles densités de courant et à des concentrations en Pb^{2+} et en acide modérées. L'additif HDTMA permet d'homogénéiser la surface du plomb afin de prévenir la formation d'éventuelles dendrites, et son utilisation est de surcroît compatible avec les dépôts de dioxyde de plomb à l'électrode positive.

2.3.3. Etudes du dioxyde de plomb à l'électrode positive

S'il existe une littérature abondante sur les propriétés du PbO_2 électrodéposé à partir de bains électrolytiques divers, notamment pour son application potentielle dans le traitement oxydatif des effluents, peu d'études concernent les électrolytes à base d'acide méthanesulfonique. De la même manière, l'électrodissolution du PbO_2 a été très peu étudiée, encore moins en milieu AMS. L'équipe de Southampton a donc procédé, d'une part, à une caractérisation des couches de dioxyde de plomb obtenues en milieu AMS en fonction des conditions de courant, de température et des concentrations en espèces actives, puis s'est focalisée sur les propriétés du PbO_2 au cours du cyclage dépôt/dissolution. L'électrode utilisée est un composite carbone/polymère.

2.3.3.1. Morphologie et phases cristallographiques d'un électrodépôt

A l'inverse du plomb, la morphologie du dioxyde de plomb est beaucoup moins sensible aux variations de densité de courant et ne connaît pas la formation de dendrites. Les dépôts obtenus pour une grande gamme de compositions d'électrolyte Pb-AMS et de densités de courant sont compacts et adhèrent bien à la surface de l'électrode. La figure I-16 montre des images MEB de dépôts obtenus en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,3 M + HDTMA 5 mM à 50, 80 et 150 mA/cm². Les morphologies sont très similaires, avec présence toutefois de trous circulaires à forte densité de courant dont l'origine est très probablement la formation de bulles d'oxygène. Des couches d'une épaisseur de plus d'un millimètre et toujours adhérentes peuvent être obtenues.

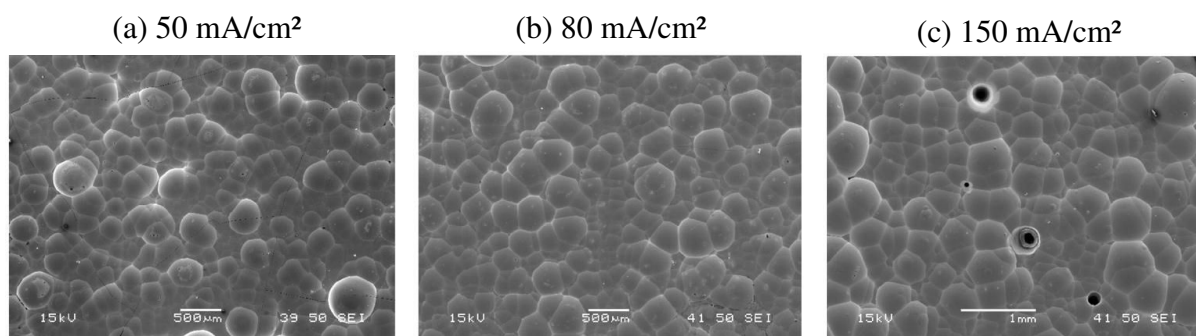


Figure I-16. Images MEB du dioxyde de plomb obtenu sur composite carbone/polymère à plusieurs densités de courant : (a) 50, (b) 80 et (c) 150 mA/cm². Temps de Dépôt : 2 h. Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 0,5 M + CH₃SO₃H 0,3 M + HDTMA 5 mM. Température ambiante. [Ple08b].

Les facteurs susceptibles d'influencer la morphologie, la compacité ou la tenue du PbO₂ sont d'une part le régime de transport de matière et d'autre part la température. Aux faibles concentrations en plomb (< 0,3 mol/L) dans l'électrolyte, le PbO₂ a tendance à se déposer sous forme de poudre et est peu adhérent. De la même manière, l'augmentation de la température de l'électrolyte change radicalement la morphologie de surface du dioxyde de plomb qui devient granuleuse et moins lisse (figure I-17).

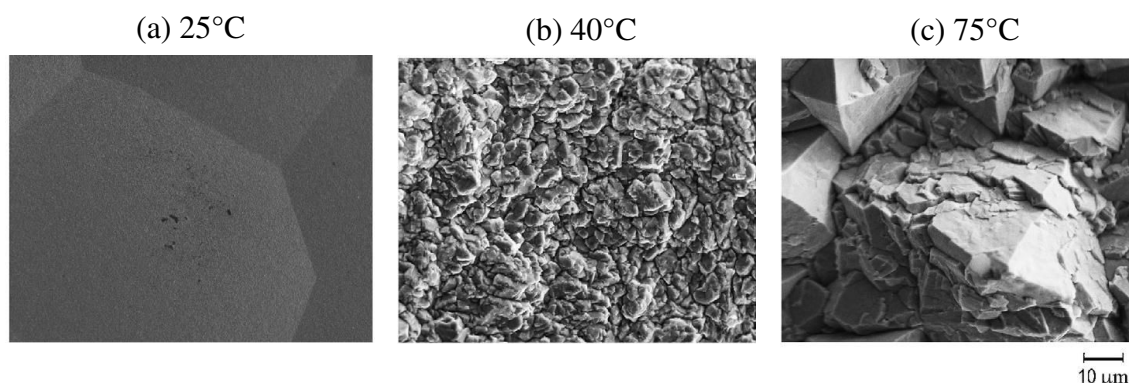


Figure I-17. Effet de la température sur la morphologie du PbO₂ : (a) 25 °C, (b) 40 °C et (c) 75 °C. Dépôts à 20 mA/cm² dans Pb(CH₃SO₃)₂ 0,5 M + CH₃SO₃H 0,5 M. [Li09].

Ce changement de morphologie du dioxyde de plomb est associé à un changement de forme cristallographique. Par diffraction des rayons X, les auteurs ont montré que la forme allotropique α -PbO₂ est toujours favorisée, quelle que soit la densité de courant, aux morphologies compactes obtenues à température ambiante pour des concentrations en Pb²⁺ supérieures à 0,3 mol/L (cas des figures I-16 et I-17(a)). Quand la température est supérieure à 40 °C et/ou quand la diffusion du plomb est limitante, c'est la forme β qui est déposée. Dans des conditions intermédiaires, entre 25 et 40 °C ou avec une quantité de plomb comprise entre

0,1 et 0,3 mol/L, le composé est un mélange entre les phases α et β . Même si la présence de la phase β n'est pas systématiquement associée à une perte de compacité ou d'adhérence du dépôt, c'est avec une phase α majoritaire que la couche apparaît la plus compacte et la plus cohérente.

Ces résultats ont été confirmés par Sirès et al. [Sir10] dans une étude plus détaillée de la morphologie de surface et des phases cristallographiques du PbO_2 électrodéposé en milieu acide méthanesulfonique sous différentes conditions.

2.3.3.2. Dioxyde de plomb en cyclage

La morphologie et la composition cristallographique du dioxyde de plomb ont également été analysées après plusieurs cycles charge/décharge de la cellule « bécher ».

La figure I-18 présente la morphologie de surface de l'électrode positive à la deuxième et à la dixième recharge. Si à la deuxième charge la surface est proche de celle obtenue après un seul dépôt dans les mêmes conditions (cf. fig. I-17(a)), elle est significativement modifiée après dix cycles. L'évolution va dans le sens d'une surface plus rugueuse.

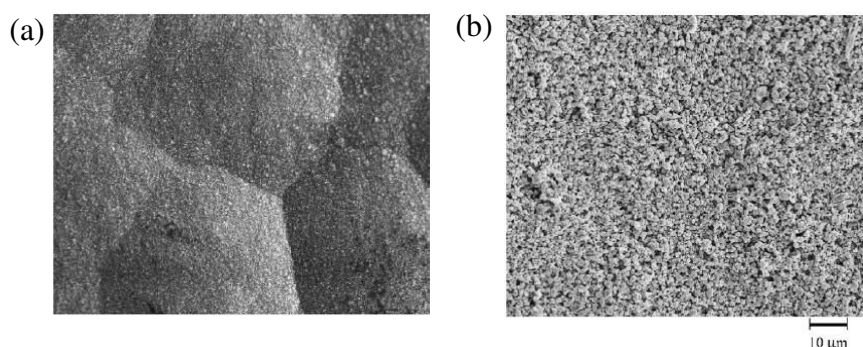


Figure I-18. Evolution de la morphologie du dioxyde de plomb au cours du cyclage de la cellule « bécher » : (a) après la 2ème charge ; (b) après la 10ème charge. Charges de 1h à 20 mA/cm² suivies d'une décharge complète. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M. Electrode positive en composite carbone/polymère. Température ambiante. [Li09].

L'étude de la composition cristallographique au cours du cyclage montre que la phase α - PbO_2 , qui est celle présente exclusivement au début de cyclage, cède la place après une dizaine de cycle à un mélange $\alpha + \beta$. Ceci est observé aussi bien sur le dépôt de fin charge que sur les résidus de fin de décharges. Ces derniers ont été observés après une vingtaine de cycles charge/décharge (1h de charge) dans une cellule « bécher » (figure I-19). D'une épaisseur significative (200 μm), le dioxyde de plomb restant sur l'électrode présente une

structure en couches bien définies. Chacune de ces couches correspond au matériau qui n'a pu être réduit en fin de décharge. La présence d'un composé de type PbO n'a pu être identifié aux rayons X du fait que les raies de diffraction de cet oxyde coïncident avec celle du PbO_2 .

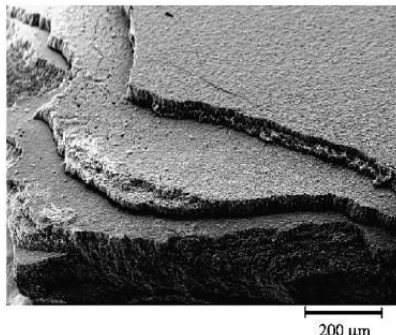


Figure I-19. Résidus du dioxyde de plomb restant sur l'électrode positive après vingt cycles charge/décharge de la cellule « béccher ». Charges de 1 h à 20 mA/cm². Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M. Electrodes en composite carbone/polymère. Température ambiante. [Li09].

2.4. Etudes de cellules à électrodes planes de 100 cm²

A la suite des études préliminaires sur électrodes de faibles dimensions qui ont permis de démontrer la faisabilité et d'identifier les caractéristiques principales d'un accumulateur plomb soluble-AMS, les chercheurs de l'université de Southampton décrivent le cyclage de cellules à circulation comprenant des électrodes planes et parallèles de plus grandes dimensions (10 cm x 10 cm). L'électrode positive est en composite carbone/polymère et l'électrode négative en nickel, toutes deux montées sur des collecteurs de courant en cuivre (figure I-20), à une distance de 1,2 cm l'une de l'autre. L'électrolyte est composé de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M + HDTMA 5 mM en réservoir de 1,5 L. Par rapport aux études précédentes, la variation des concentrations des espèces actives n'est plus négligeable du fait du plus grand rapport surface d'électrodes/volume d'électrolyte ce qui rapproche le système d'une configuration réelle de batterie redox.

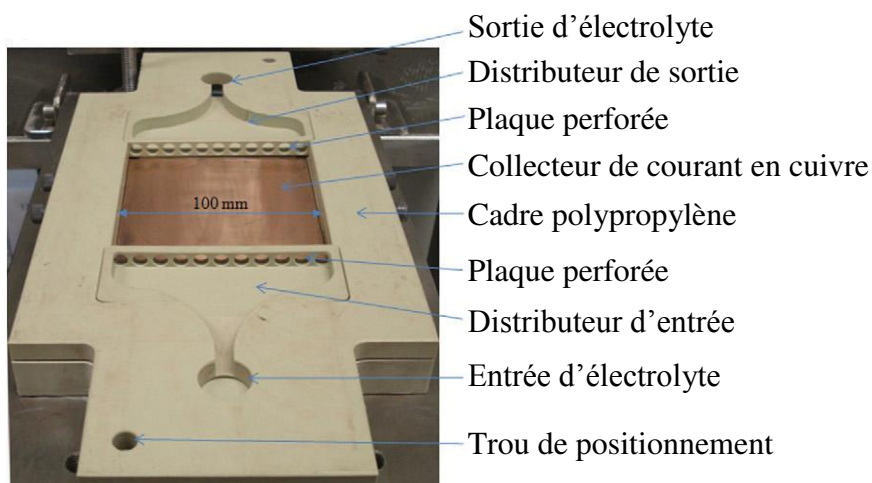


Figure I-20. Photographie de la demi-cellule à circulation à électrodes planes de 100 cm². D'après [Col10].

2.4.1. Réponse en tension

La figure I-21 présente une réponse en tension et les rendements du réacteur lors des vingt premiers cycles galvanostatiques à une densité de courant de 20 mA/cm² avec des charges de deux heures.

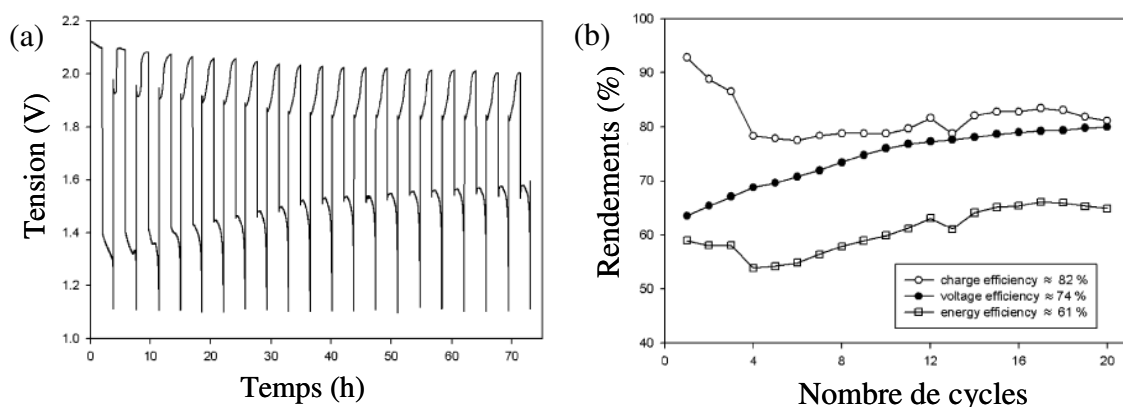


Figure I-21. (a) Réponse en tension et (b) rendements du réacteur à électrodes planes de 100 cm² lors d'un cyclage à 20 mA/cm² avec charges de 2h. Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 0,5 M + CH₃SO₃H 0,5 M + HDTMA 5 mM en réservoir de 1,5 L. Electrode (+) : composite carbone/polymère ; électrode (-) : nickel. Espace inter-électrodes : 1,2 cm. [Col10a].

La tension présente les mêmes caractéristiques que celles rapportées en figure I-6 pour les plus petites électrodes, avec des débuts de recharge à plus faible tension attribués à la réoxydation du composé solide de Pb(II) restant sur l'électrode à la fin de chaque décharge. Il y a toutefois au cours du cyclage une tendance claire de la tension moyenne de décharge à l'augmentation et de la tension moyenne de charge à la diminution. Les auteurs attribuent

cette évolution à une probable augmentation de la surface spécifique de l'électrode positive liée à la rugosité mise en évidence figure I-18. Le rendement faradique moyen se situe autour de 82 % et le rendement énergétique passe de 55 % en début de cyclage à environ 65 % du fait de la baisse des surtensions, ce qui conduit à un rendement énergétique moyen de 61 %.

2.4.2. Analyse des modes de défaillance

Plusieurs modes de défaillance ont été identifiés, tous plus ou moins liés à l'impossibilité de dissoudre complètement le dioxyde de plomb.

Le premier provient de l'appauvrissement de l'électrolyte en plomb. En effet, chaque cycle apporte une quantité nouvelle de résidus indissolubles sur l'électrode positive (fig. I-19) et par bilan de charge, de plomb sur l'électrode négative. L'accumulation de ces matières solides aux deux électrodes fait chuter la quantité d'ions Pb^{2+} disponibles en solution en même temps qu'augmenter la concentration en protons. Dans le cas du cyclage présenté en figure I-22, il ne reste de la demi-mole initiale de Pb^{2+} par litre que 0,14 mole par litre après vingt cycles. Dans ces conditions l'accumulateur ne peut plus être chargé, faute de réactif disponible en solution. Il se produit alors un dégazage important d'oxygène à l'électrode positive qui augmente la tension de charge et fait chuter drastiquement les rendements faradiques.

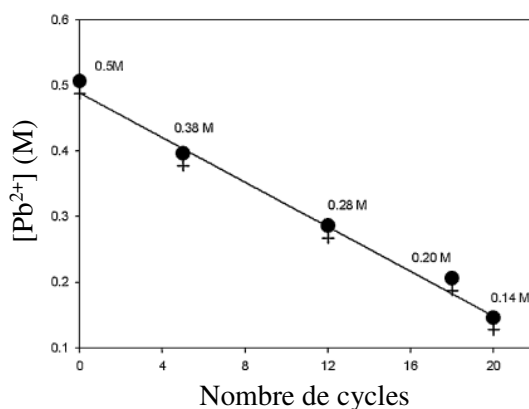


Figure I-22. Concentration électrolytique du plomb au cours du cyclage décrit en figure I-21. [Col10].

L'appauvrissement en ions Pb^{2+} dans l'électrolyte peut entraîner un autre mode de défaillance qui est la formation de dendrites de plomb, notamment sur les bords de la plaque négative, qui viennent court-circuiter la cellule par contact avec la plaque positive. La tension

de charge se met à osciller fortement. La croissance de ces dendrites semble ainsi se produire quand le dépôt de plomb est limité par le transport de matière et est favorisée par les effets de bords.

La vitesse d'appauvrissement du plomb dans l'électrolyte dépend bien entendu de la quantité d'électrolyte disponible dans le réservoir, de sa teneur en plomb ainsi que de la quantité de matière déposée sur les électrodes pendant les charges. Pour un volume donné d'électrolyte, la durée de vie de la cellule est donc fonction de la densité de courant et des temps de charge. Pour l'électrolyte contenant 0,5 mol/L de plomb en réservoir de 1,5 L, le nombre de cycles possibles pour des charges de 1 h est de 164, 40 et 19 aux densités de courant de 10, 20 et 30 mA/cm², respectivement. Pour des charges de 2 h, 23 cycles sont possibles à 20 mA/cm² et 18 seulement sont achevés à 30 mA/cm². Au-delà, de fortes oscillations apparaissent dans la tension de charge et la cellule ne cycle plus correctement.

Un autre mode de défaillance est dû à l'extension de la croissance du dioxyde de plomb sur des zones non-conductrices du réacteur, telles que les plaques trouées situées à l'aplomb des électrodes et par où entre l'électrolyte. Ces débordements de matières actives difficilement dissolubles en décharge peuvent causer un court-circuit entre les électrodes. Cela peut être évité en supprimant ces structures adjacentes aux électrodes.

Enfin, le détachement déjà évoqué du dioxyde de plomb en particules dans l'électrolyte peut être une autre cause de défaillance. Ces particules viennent s'accumuler dans la chambre du réacteur à des endroits de faible convection, ce qui peut causer également des courts-circuits.

La figure I-23 illustre les trois modes de défaillances engendrés par une mauvaise évolution des dépôts aux électrodes : dendrites de plomb, excroissance du dioxyde de plomb et décrochement de celui-ci.

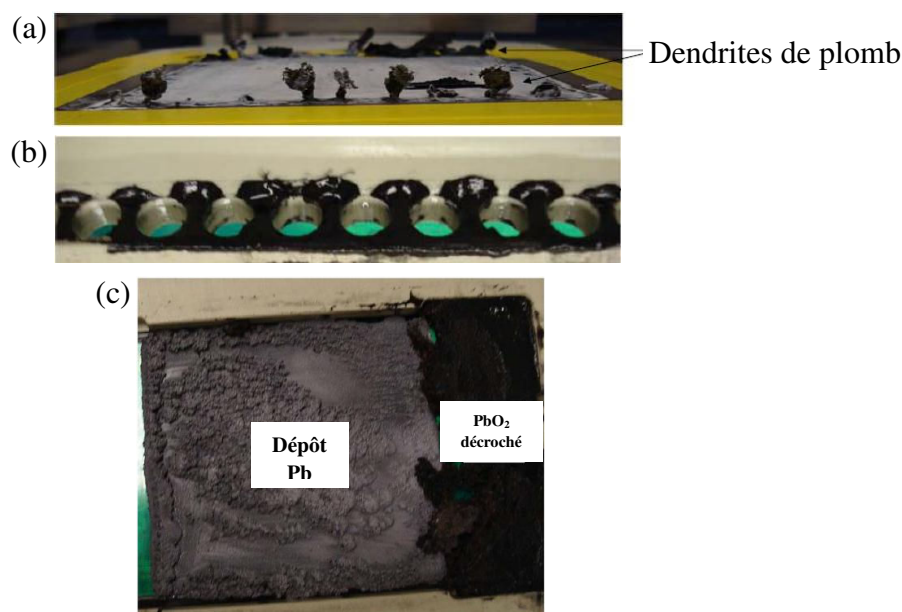


Figure I-23. Différents modes de défaillances du réacteur Pb-AMS à électrode planes : (a) dendrites de plomb à l'électrode négative ; (b) croissance de dioxyde de plomb sur des surfaces non conductrices ; (c) décrochement de particule de dioxyde de plomb. D'après [Wil10].

2.4.3. Prolongement de la durée de vie

Quelques techniques ont été proposées afin de retarder ces dysfonctionnements et de prolonger la durée de vie du réacteur.

2.4.3.1. Maintien de la concentration en Pb^{2+}

L'appauvrissement en ions Pb^{2+} peut être compensé par addition régulière de méthanesulfonate de plomb à l'électrolyte. Dans le cas du cyclage rapporté figure I-21 pour lequel les ions plomb(II) s'épuisent après une vingtaine de cycles (fig. I-22), l'addition de $Pb(CH_3SO_3)_2$ tous les dix cycles pour ramener la concentration en Pb^{2+} à 0,5 mol/L permet d'obtenir de bonnes performances sur une cinquantaine de cycles. Au-delà, des oscillations dans la tension de charge traduisent des courts-circuits entre les électrodes du fait de l'accumulation excessive de matière aux électrodes. Avec des charges deux fois plus courtes (une heure), le maintien de la concentration en plomb a permis d'étendre le nombre de cycle possible à plus d'une centaine, sans dégradation visible des performances.

2.4.3.2. Cyclages en décharges partielles

Les cyclages rapportés jusqu'à présent ont tous été réalisés avec des décharges complètes des cellules, jusqu'à la chute de tension. Il est cependant apparu avantageux de ne pas mener les décharges jusqu'à leur terme : en chargeant la cellule une première fois, elle est ensuite déchargée de telle façon qu'il reste une certaine quantité de dépôt sur les électrodes en fin de décharge, et est ensuite rechargée jusqu'à son niveau initial, etc. La quantité de charges associée aux décharges partielles rapportée à la quantité de charges associée à la charge initiale définit la profondeur de décharge partielle.

La figure I-24 compare les rendements faradiques obtenus en cyclage à décharges complètes avec ceux obtenus avec deux cyclages à décharges partielles de profondeurs différentes (25 et 50 %). Dans les trois cas, la première charge se fait pendant deux heures à 20 mA/cm². Les deux cyclages partiels de 25 et 50 % sont associés respectivement à des cycles « décharge 0,5 h/recharge 0,5 h » et « décharge 1 h/recharge 1 h » à 20 mA/cm², tandis que le cyclage à décharge complète comprend les cycles « décharge 2 h/recharge 2 h » à 20 mA/cm². Alors que le cyclage à décharge complète se fait à des rendements faradiques toujours inférieurs à 100 %, il apparaît que des rendements faradiques de 100 % sont possibles en début de cyclage à décharges partielles. Le nombre de cycles associés à des rendements de 100 % augmente quand la profondeur de décharge diminue : il est de 20 cycles pour des décharges de 50 % et augmente jusqu'à 67 cycles pour des décharges de 25 %. Dans les deux cas, les rendements finissent par retomber en-dessous de 100 % et cela est associé à la réapparition d'une chute de tension en fin de décharge. Le plomb et le dioxyde de plomb recommencent alors à s'accumuler aux électrodes.

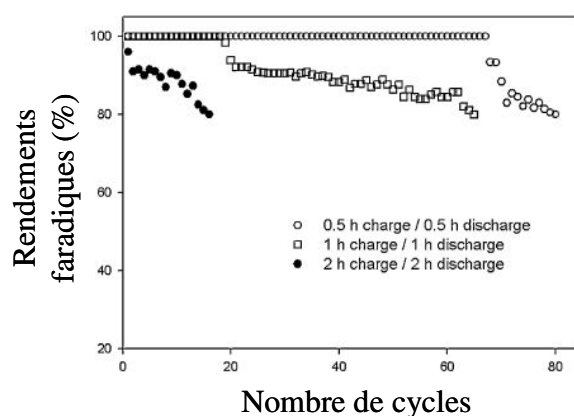
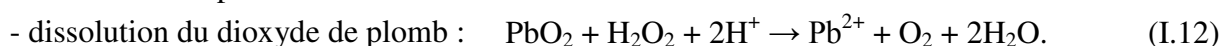
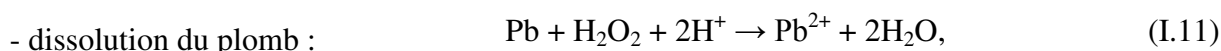


Figure I-24. Evolution des rendements faradiques en fonction de la profondeur de décharge. Première charge à 20 mA/cm² pendant 2 h suivies de cyclage décharge/charge à 20 mA/cm² aux temps indiqués. Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 0,5 M + CH₃SO₃H 0,5 M + HDTMA 5 mM (1,5 L). [Col10a].

2.4.3.3. Traitement du réacteur à l'eau oxygénée

L'accumulation de plomb et de dioxyde de plomb sur les électrodes au fur et à mesure du cyclage est, comme nous l'avons vu, un problème majeur du réacteur au plomb soluble, puisqu'elle entraîne une diminution de la quantité de plomb dans l'électrolyte en plus des risques de courts-circuits. L'ajout d'eau oxygénée après un certain nombre de cycles est apparu intéressant, puisque le caractère à la fois oxydant et réducteur de cette espèce permet de redissoudre intégralement les deux composés en ions Pb^{2+} . Les résidus sont donc éliminés, ainsi que les particules de dioxyde de plomb détachées de l'électrode positive, et la concentration en ions Pb^{2+} revient à sa valeur initiale dans l'électrolyte.

Les réactions associées sont les suivantes :



La dissolution du dioxyde de plomb par l'eau oxygénée est un phénomène très rapide (quelques minutes) alors que celle du plomb est plus lente. Après le cyclage ayant mené à une diminution de la quantité de Pb^{2+} de 0,5 à 0,14 mol/L (cf. fig. I-22), l'ajout d'eau oxygénée (en excès de 50 % par rapport à la quantité de plomb manquant dans l'électrolyte) a permis de restituer la quasi-totalité des ions Pb^{2+} dans l'électrolyte après une vingtaine d'heures et la surface des deux électrodes est intégralement nettoyée. La cellule a pu ainsi être de nouveau cyclée. Des ajouts réguliers d'eau oxygénée suggèrent la possibilité d'étendre le nombre de cycles possibles potentiellement à l'infini. Les rendements faradiques après traitement sont en revanche légèrement diminués du fait d'un reste d'eau oxygénée dans l'électrolyte. Les rendements en tensions ne sont pas affectés.

2.4.4. **Modélisation du réacteur Pb-AMS**

Un modèle dynamique des cellules Pb-AMS à électrodes planes $10 \times 10 \text{ cm}^2$ a été proposé par Shah et al. [Sha10] peu après la série de publications expérimentales. Les équations de mécanique des fluides (Navier-Stokes) sont associées aux équations classiques de transport en solution (diffusion-migration-convection) et de conservation de charges dans une représentation bidimensionnelle du réacteur (deux plans parallèles). Des relations cinétiques de Butler-Volmer décrivent le transfert de charge aux deux interfaces. L'originalité du modèle réside dans la prise en compte, à l'électrode positive, de la formation en décharge du composé non soluble, appelé PbO_x , et de sa réoxydation en PbO_2 aux charges suivantes, en

plus des réactions principales $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{PbO}_{2(\text{s})}$. L'introduction de ce composé est motivée par la volonté de simuler les périodes creuses de tensions observées en première partie de recharge.

Les relations cinétiques sont les suivantes :

- à l'électrode positive :

$$j_{\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2} = F k_0^{\text{PbO}_2} c_{\text{Pb(II)}} \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}^0} \left[\exp\left(\frac{F \eta^+}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{F \eta^+}{RT}\right) \right] \quad (\text{I.13})$$

$$j_{\text{PbO}_x \leftrightarrow \text{PbO}_2} = F \left[K_0^f (c_{\text{PbO}_x})^{\nu_1} \exp\left(\frac{F \eta^+}{RT}\right) - K_0^b (c_{\text{PbO}_2})^{\nu_2} (c_{\text{H}^+})^{\nu_3} \exp\left(-\frac{F \eta^+}{RT}\right) \right] \quad (\text{I.14})$$

- à l'électrode négative :

$$j_{\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}} = F k_0^{\text{Pb}} c_{\text{Pb(II)}} \left[\exp\left(\frac{F \eta^-}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{F \eta^-}{RT}\right) \right] \quad (\text{I.15})$$

où j est la densité de courant, k_0^{Pb} la constante de vitesse de la réaction $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}$, $k_0^{\text{PbO}_2}$ celle de la réaction $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$, K_0^f et K_0^b celles de la réaction $\text{PbO}_x \leftrightarrow \text{PbO}_2$ respectivement dans le sens de l'oxydation et de la réduction, ν_i les ordres de réaction, c_i les concentrations en espèce i , c_i^0 la concentration initiale, η^+ et η^- les surtensions relatives aux électrodes positive et négative (définies par rapport aux potentiels thermodynamiques de Nernst), R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et T la température.

Les deux premiers cycles charge/décharge sont simulés avec une composition de départ de l'électrolyte de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,05 M en réservoir de 0,5 L. Les constantes de vitesse de chaque réaction sont ajustées dans les relations cinétiques de telle manière que les tensions renvoyées par le modèle soient en concordance avec les réponses en tension des réacteurs expérimentaux. En particulier, la constante de vitesse de la réaction $\text{PbO}_x \rightarrow \text{PbO}_2$ est calée sur la période creuse de la tension de recharge au deuxième cycle.

La figure I-25(a) présente la valeur des courants simulés pour les réactions $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$ (j_{PbO_2}) et $\text{PbO}_x \leftrightarrow \text{PbO}_2$ (j_{PbO_x}) et la figure I-25(b) montre la comparaison des profils de tensions du deuxième cycle pour différentes densités de courants. Le courant associé à la formation de l'oxyde non soluble vaut le tiers du courant total en décharge. Il y aurait ensuite réoxydation exclusive du PbO_x en PbO_2 pendant la moitié de la recharge suivante puis de nouveau dépôt de PbO_2 à partir des ions Pb^{2+} pour la deuxième moitié de recharge. Les profils de tensions du modèle s'ajustent correctement aux profils expérimentaux

avec les paramètres cinétiques suivants : $k_0^{\text{Pb}} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, $k_0^{\text{PbO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, $K_0^f = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, $K_0^b = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$ et $\nu_3 = 1$.

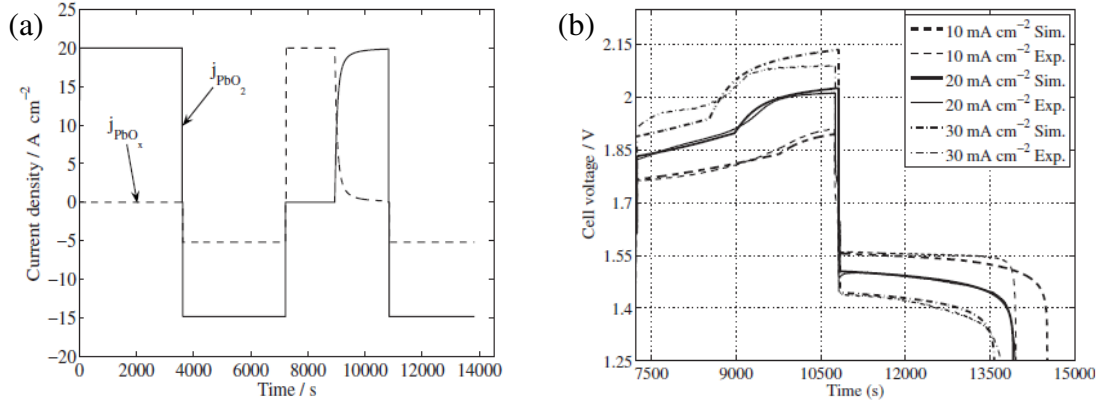


Figure I-25. (a) Simulation des courants relatifs aux réactions $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$ et $\text{PbO}_x \leftrightarrow \text{PbO}_2$ à l'électrode positive pour un cyclage à 20 mA/cm^2 ; (b) comparaison des réponses en tension expérimentales et simulées pour le 2^{ème} cycle en fonction de la densité de courant. [Shah10].

3. Synthèse et objectifs de la thèse

Les batteries redox à circulation d'électrolyte sont intéressantes pour le stockage stationnaire de l'électricité en ce qu'elles permettent un découplage entre puissance et capacité et sont souvent associées à des coûts plus faibles par unité d'énergie stockée. La plupart des technologies utilisent deux électrolytes séparés par une membrane conductrice ionique. C'est le cas du système vanadium-vanadium, qui est actuellement le plus répandu.

Des inconvénients sont néanmoins associés à la présence des séparateurs : manque de sélectivité aux espèces actives qui migrent d'un électrolyte à l'autre, coûts élevés... Certains couples électrochimiques ont été proposés dont les produits de réactions n'ont pas besoin d'être séparés physiquement. C'est le cas des batteries impliquant la formation de dépôts solides aux deux électrodes durant la charge. Parmi elles, la technologie plomb soluble-acide méthanesulfonique (Pb-AMS) tire partie de la grande solubilité des ions Pb^{2+} en milieu AMS (environ $2,5 \text{ mol/L}$). Les dépôts de plomb à l'électrode négative et de dioxyde de plomb à l'électrode positive sont issus des ions Pb^{2+} qui constituent le réactif commun aux deux électrodes, dissous dans un électrolyte unique.

Une équipe de l'université de Southampton a publié il y a quelques années une série de papiers où sont décrites les caractéristiques en cyclage de cellules Pb-AMS constituées d'électrodes planes, d'abord de faibles dimensions, puis de dimensions plus réalistes. Les

rendements faradique et énergétique se situent respectivement autour de 85 % et 65 %. Il apparaît que la tension de cellule est déterminée principalement par la faible cinétique du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ à l'électrode positive. Le dioxyde de plomb ne se dissout pas totalement pendant les phases de décharge, ce qui implique une accumulation progressive des deux dépôts, et a également tendance à se décrocher de la surface sous forme de particules dans l'électrolyte. Le plomb a quant à lui une cinétique réversible mais peut, sous certaines conditions, former des dendrites. L'ajout d'additifs surfactants améliore cependant la qualité de ce dernier.

Les modes de défaillance des cellules à électrodes planes de 100 cm² sont intimement liés à l'incomplétude de la réduction du PbO_2 . L'accumulation des matières actives engendre une chute de la concentration en Pb^{2+} dans l'électrolyte et ceci a pour conséquence un dégazage d'oxygène à l'électrode positive et/ou la formation de dendrites à la négative. Le décrochement du PbO_2 peut aussi avoir des conséquences dommageables pour le système. Ces évolutions des dépôts entraînent, en général, des courts-circuits et donc la mort de la cellule. Sous certaines conditions (ajout régulier de plomb à l'électrolyte, cyclage en décharge partielle), le cyclage peut être poursuivi plus avant, mais cela ne constitue pas une solution viable à long terme puisque l'accumulation des matières actives n'est pas enrayée. L'ajout régulier d'eau oxygénée peut être en revanche un moyen de restituer l'état initial du réacteur.

Nous pouvons ajouter qu'une étude très récente [Ver13], parue vers la fin de ce travail de thèse, démontre une durée de vie d'une cellule Pb-AMS de près de 2000 cycles avec des électrodes planes de graphite et sous certaines conditions d'agitation de l'électrolyte. Des rendements énergétiques de 79 % sont rapportés. Cependant, la configuration de la cellule (électrodes de 2,5 x 3,5 cm dans 140 mL d'électrolyte avec agitation magnétique) et les courtes charges qui lui sont appliquées, induisant un très faible taux d'utilisation du plomb soluble à chaque cycle (< 5 %), font que ce cas de figure est assez éloigné d'une utilisation réaliste d'un réacteur à circulation.

Ce travail de thèse propose donc, d'une part, un approfondissement des connaissances sur les mécanismes électrochimiques à l'œuvre à l'électrode positive des systèmes Pb-AMS, qui est l'électrode limitant leurs performances et leur durée de vie, et, d'autre part, de tester des géométries innovantes pour cette électrode, comme le nid d'abeilles, susceptibles d'améliorer ces performances. L'ensemble des travaux réalisés est synthétisé en quatre chapitres. Les deux premiers (II et III) rassemblent les études électrochimiques fondamentales de l'électrode positive réalisées en cellule à trois électrodes et les deux autres (IV et V)

proposent des modèles théoriques numériques des réacteurs « nid d'abeilles » innovants puis la caractérisation expérimentale des prototypes réalisés.

Le chapitre II est une étude de la réaction de dégazage de l'oxygène sur le dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique. Puisque cette réaction consomme une partie du courant pendant la charge et fait diminuer le rendement faradique, il est apparu intéressant d'étudier sa cinétique en milieu AMS et de cerner l'influence de la concentration de ce dernier.

Le chapitre III se focalise sur l'électrochimie à l'œuvre lors du cyclage dépôt/dissolution du dioxyde de plomb en milieu AMS. Bien que le dioxyde de plomb ait été très étudié en tant que matériau d'anode, les mécanismes de dissolution sont méconnus et semblent jouer un rôle fondamental sur la cyclabilité de la batterie à circulation Pb-AMS. Nous avons d'abord tenté d'éclaircir les raisons pour lesquelles le dioxyde de plomb ne se dissout pas totalement en décharge. Nos recherches se sont focalisées ensuite sur l'évolution complexe de la tension de recharge pour proposer un mécanisme susceptible d'en rendre compte. Puis nous avons tenté, par le biais de divers additifs et méthodes de gestion du courant, d'améliorer la cyclabilité du dioxyde de plomb et son adhérence sur l'électrode.

Le chapitre IV présente un modèle numérique simplifié d'un mono-réacteur comprenant une structure positive en nid d'abeilles associé à deux électrodes négatives planes. L'objectif principal est de prévoir les répartitions de courant au sein de la cellule et particulièrement à l'électrode positive en fonction de la géométrie de cette dernière et du courant appliqué, afin d'optimiser le système. Une analyse des tensions, de ses composantes et de l'influence de la composition de l'électrolyte est aussi proposée.

Le chapitre V rapporte enfin les essais de cyclages réalisés sur les prototypes de réacteurs qui ont été modélisés au chapitre IV. L'électrode positive en nid d'abeilles a tout d'abord été conçue en carbone vitreux. Les données sont confrontées aux prédictions du modèle et analysés en prenant en compte les études fondamentales du troisième chapitre. Une structure nid d'abeilles de graphite a également été testée.

Chapitre II.

Etude de la réaction de production d'oxygène sur le α -dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique

1. Introduction

1.1. Contexte de l'étude

Le dégagement de dioxygène à partir de l'eau est une réaction d'oxydation bien connue des électrochimistes. Elle peut s'écrire :



Son potentiel standard est de 1,23 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Cette réaction fait appel à plusieurs étapes : une première étape électrochimique d'oxydation de l'eau produit un radical $\text{OH}\cdot$ qui s'adsorbe à la surface de l'électrode. Celui-ci va subir une seconde réaction électrochimique d'oxydation pour former un atome d'oxygène qui se recombine chimiquement en dioxygène. Le processus peut être résumé ainsi :



Bien que de cinétique faible, il s'agit d'une réaction parasite dans de nombreux cas, puisqu'elle se produit en même temps que le processus électrochimique souhaité, consommant une partie du courant anodique. Dans la batterie Pb-AMS, elle a lieu à l'électrode positive pendant la charge. Il s'agit donc d'une réaction parasite au dépôt du dioxyde de plomb. Sa présence conduit à une chute du rendement faradique de la batterie (une partie du courant est consommée par cette réaction et ne participe pas au dépôt de dioxyde de plomb), et à un excès de plomb à l'électrode négative par rapport au dioxyde de plomb à la positive. De surcroît, il a été montré (cf. chapitre I, § 2.3.3.1) que la qualité du dépôt de PbO_2 décroît quand la concentration en Pb^{2+} est faible dans l'électrolyte, avec formation de poudre de dioxyde de plomb dont l'adhérence sur la surface de l'électrode est mauvaise. Or, une faible concentration en plomb favorise la réaction de dégazage d'oxygène et il est ainsi envisageable que le dégagement d'oxygène ait un rôle dans la qualité du PbO_2 . Pour ces raisons cette réaction parasite doit donc être idéalement inhibée pour un meilleur fonctionnement de l'accumulateur.

1.2. Du dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb

Il est connu que le dioxyde plomb induit une forte surtension vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène. En d'autres termes, le dégagement anodique d'oxygène est une réaction cinétiquement lente sur ce matériau. Le dioxyde de plomb est ainsi souvent utilisé pour la génération d'ozone [Lil1]. Cette molécule, utile pour le traitement et la purification de l'eau par exemple, a un potentiel standard de formation à partir de l'eau de 1,51 V contre 1,23 V pour l'oxygène. Pour que sa production soit intéressante, il faut que la formation concomitante de dioxygène soit la plus faible possible.

Malgré sa faible cinétique sur substrat de PbO_2 , l'oxydation de l'eau en dioxygène se produit également en fin de charge sur les plaques positives des batteries au plomb standards, ce qui a conduit à l'utilisation de valves pour éliminer les surplus de gaz (technologie VRLA pour valve-regulated lead acid battery).

Ces exemples de problématiques ont conduit à la réalisation de nombreuses études [Jon54, Rue57, Kot87, Pav92, Mon92, Ho94, Pav98, Ama99/02, Fra06, Che09, Ruf10] consacrées au dégagement d'oxygène sur des électrodes de dioxyde de plomb dans différents électrolytes acides (H_2SO_4 , HClO_4 , HPO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) afin de déterminer sa cinétique et les facteurs qui ont tendance à la favoriser ou au contraire à la ralentir. Les mécanismes de réaction sur ce substrat ont aussi été mis en lumière.

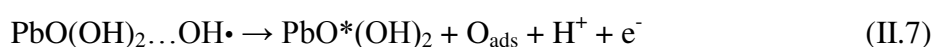
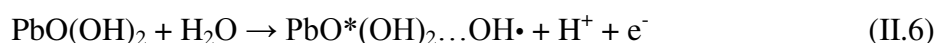
La cinétique globale de la réaction est souvent étudiée par le biais de la pente dans les tracés Potentiel vs. \log (densité de courant), ou pente de Tafel, dont la valeur est aussi appelée « coefficient de Tafel » et est dénotée b :

$$b = \ln 10 \frac{RT}{\alpha z F} \quad (\text{II.5})$$

où R est la constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (en K), α le coefficient de transfert, z le nombre d'électrons de la réaction limitante, et F la charge d'une mole d'électrons (Faraday). b s'exprime en volt par décade de courant ou simplement en volt et traduit donc la variation du potentiel avec le courant. Ainsi, plus grande est la valeur de b , plus faible est la cinétique de réaction. Dans la littérature, les coefficients de Tafel de la réaction de formation d'oxygène sur le dioxyde de plomb sont très variés, allant de 70 mV [Rue57] à plus de 300 mV [Che09]. Le dégagement d'oxygène sur ce matériau semble dépendre beaucoup des conditions expérimentales, et notamment des conditions de formation du substrat de PbO_2 (température, type de contre-anions, ...). Cependant, la valeur la plus

souvent rencontrée est de 120 mV, ce qui correspond à une réaction monoélectronique avec un coefficient de transfert α de 0,5. L'addition d'ions fluorures (F^-) à l'électrolyte est également reconnue comme étant un facteur de ralentissement de la cinétique de production d'oxygène [Kot87, Ama99/02].

Concernant les mécanismes, Pavlov et al. [Pav92] ont proposé que cette réaction se produise dans une couche hydratée du matériau située à l'interface électrode/solution, et constituée de sites actifs $PbO(OH)_2$ sur lesquels s'adsorbent les radicaux hydroxyles. Le schéma réactionnel décrit par les équations (II.2) à (II.4) s'écrit alors :



Si certains auteurs proposent que la première réaction électrochimique soit l'étape limitante, d'autres invoquent la dernière étape de désorption des produits intermédiaires. Les mécanismes de cette réaction restent globalement mal connus.

A notre connaissance, aucune étude ne traite de cette réaction dans l'acide méthanesulfonique. Il est apparu intéressant, avant de commencer les études de la réaction du dioxyde de plomb et des réacteurs innovants, de connaître le comportement du dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb dans un électrolyte contenant uniquement de l'AMS (afin d'éliminer la réaction de dépôt de PbO_2), et de tester l'influence de la concentration en acide sur cette réaction. Le but étant, outre l'étude fondamentale des mécanismes, de connaître d'une part la valeur des courants associés à cette réaction en fonction de la molarité en acide, et d'autre part de pouvoir, éventuellement, sélectionner une gamme de concentrations d'AMS pour laquelle le dégagement d' O_2 est le plus faible possible.

2. Partie expérimentale

2.1. Détails expérimentaux

2.1.1. Dépôt de dioxyde de plomb

Le dégagement d'oxygène est étudié en cellule à trois électrodes avec l'électrode de travail statique à disque de carbone vitreux (cf. annexe 1) sur lequel est déposée une couche de dioxyde de plomb. Préalablement au dépôt de dioxyde de plomb, un prétraitement électrochimique du carbone a été réalisé en faisant passer un courant anodique de 30 mA.cm^{-2}

dans l'électrode vierge plongée dans une solution de soude à 1 M. Ce prétraitement augmente la rugosité du carbone et rend le dépôt plus adhérent [Ram82]. Une couche de PbO_2 d'une épaisseur de 200 microns est ensuite déposée sur le carbone. Pour cela, on applique le protocole décrit par Sirès et al. [Sir10] pour l'obtention d'un dépôt de $\alpha\text{-PbO}_2$ compact et adhérent : un courant anodique de 50 mA.cm^{-2} est soumis à l'électrode plongée dans une solution contenant 1 mol/L de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ avec 0,2 mol/L de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, à température ambiante.

2.1.2. Electrolytes

Les électrolytes sont des solutions d'acide méthanesulfonique à différentes concentrations (et ponctuellement d'acide sulfurique pour comparaison). Dans ce milieu, seule l'oxydation de l'eau en O_2 peut se produire à des polarisations anodiques de quelques centaines de mV au dessus de la tension d'abandon de l'électrode (la réaction de production d'ozone est considérée comme négligeable). Les concentrations en AMS sont dans la gamme 0,25 – 5 M.

2.1.3. Voltampérométrie cyclique

La réaction de dégagement d'oxygène a été étudiée dans un premier temps par voltampérométrie cyclique, dans la cellule à trois électrodes régulée en température. Un balayage en tension de 1,1 V à 1,3 V par rapport à la référence $\text{Ag|Ag}_2\text{SO}_4$ a été appliqué à l'électrode à une vitesse de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ pour être en conditions quasi-stationnaires, en mesurant le courant traversant l'électrode de travail.

2.1.4. Spectroscopie d'impédance

Une caractérisation de la réaction par spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée pour chaque électrolyte dans la même cellule à trois électrodes à température ambiante. Un signal sinusoïdal de 5 mV est superposé à un potentiel anodique fixé. Celui-ci est incrémenté de 1,1 à 1,4 V vs. $\text{Ag|Ag}_2\text{SO}_4$ par pas de 50 mV. Pour chaque spectre, le balayage des fréquences varie de 65 kHz à 5 mHz avec dix mesures par décade.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Caractérisation du dépôt

En premier lieu, une caractérisation cristallographique et morphologique du dioxyde de plomb déposé dans les conditions décrites en 2.1.1 a été effectuée par diffraction de rayons X et au microscope électronique à balayage. Le diffractogramme obtenu est présenté figure II-1(a), avec l'indexation des pics. La grande majorité des pics de diffraction peut être attribuée à la forme orthorhombique α du dioxyde de plomb. La morphologie du matériau, telle qu'elle apparaît sur la figure II-1(b), est proche de celle rapportée dans les cellules à circulation (chapitre I, § 2.3.3.1., fig. I-16). Le fort grandissement met en évidence une granulométrie submicrométrique du dépôt.

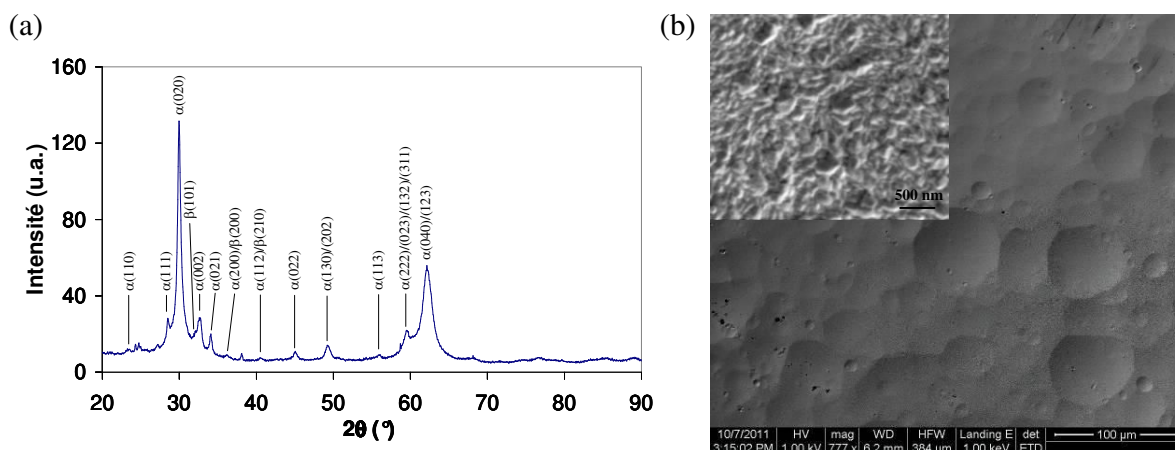


Figure II-1. (a) Diffractogramme et (b) images MEB du dioxyde de plomb déposé sur carbone vitreux pour étudier le dégagement d'oxygène.

2.2.2. Voltampérométrie cyclique

2.2.2.1. Voltampérogrammes

La figure II-2 présente certains voltampérogrammes obtenus à 25°C en électrolyte AMS à différentes concentrations, ainsi qu'une comparaison avec un voltampérogramme obtenu en milieu acide sulfurique 0,5 M. Il apparaît que la concentration en AMS a peu d'effet sur les valeurs des courants de production d'oxygène enregistrés, compte tenu que la reproductibilité est assez mauvaise d'un dépôt à l'autre. Il est toutefois à noter que la différence de densité de courant semble significative entre les acides sulfurique et méthanesulfonique (fig. II-2(b)). Le dégazage est moins important pour ce dernier, ce qui est intéressant pour la technologie Pb-AMS.

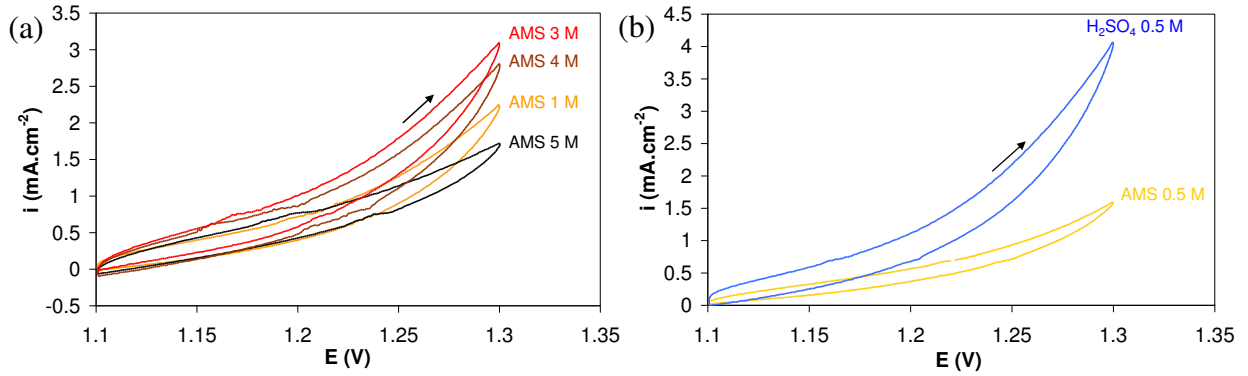


Figure II-2. Voltampérogrammes obtenus par polarisation cyclique des électrodes de PbO₂, pour différentes compositions d'électrolytes : (a) AMS 1, 3, 4 et 5 M ; (b) AMS 0,5 M et H₂SO₄ 0,5 M.

2.2.2.2. Tracés de Tafel et d'Arrhenius

A partir des courbes obtenues en voltampérométrie cyclique, des tracés de Tafel ont été effectués afin de calculer la valeur du coefficient de Tafel b correspondant à la pente de la droite E vs. $\log i$. Les tracés d'Arrhenius ($\log i$ vs. $1/T$) permettent quant à eux de remonter à l'énergie d'activation de la réaction. En effet, la vitesse d'une réaction, donc le courant, peut s'écrire sous la forme [Pav98] :

$$\log i = \frac{-E_a}{\ln(10)RT} + \text{const.} \quad (\text{II.9})$$

avec i la densité de courant (A.m⁻²), E_a l'énergie d'activation (en J.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (= 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) et T la température (en K).

La figure II-3 présente des exemples de tracés de Tafel et d'Arrhenius, obtenus en électrolyte AMS 4 M, ainsi que les coefficients de Tafel b déduits en fonction de la température et de la concentration en AMS. Les pentes de Tafel sont quasiment indépendantes de la température, ce qui est conforme à la littérature pour cette réaction dans l'acide sulfurique [Pav98]. Leur variation en fonction de l'acidité n'est pas significative compte-tenu des incertitudes provenant du manque de reproductibilité des expériences d'un dépôt de dioxyde de plomb à l'autre. Leurs valeurs sont quant à elles assez élevées (entre 190 et 240 mV/déc), indiquant une forte augmentation des surtensions avec le courant, et donc une cinétique de dégagement faible sur ce type de substrat. Plusieurs auteurs rapportent, comme nous l'avons vu, des valeurs supérieures à la valeur théorique de 120 mV. Rufino et al. [Ruf10] invoquent une valeur du coefficient de transfert (α_{app}) apparent différente de 0,5 du fait de la rugosité de surface du dépôt de dioxyde de plomb. Dans l'acide sulfurique à

0,5 M, bien que la réaction semble favorisée (figure II-2(b)), la pente de Tafel issue des mesures de voltampérométrie a été trouvée voisine de celle obtenue en milieu AMS, avec une valeur de 192 ± 20 mV.

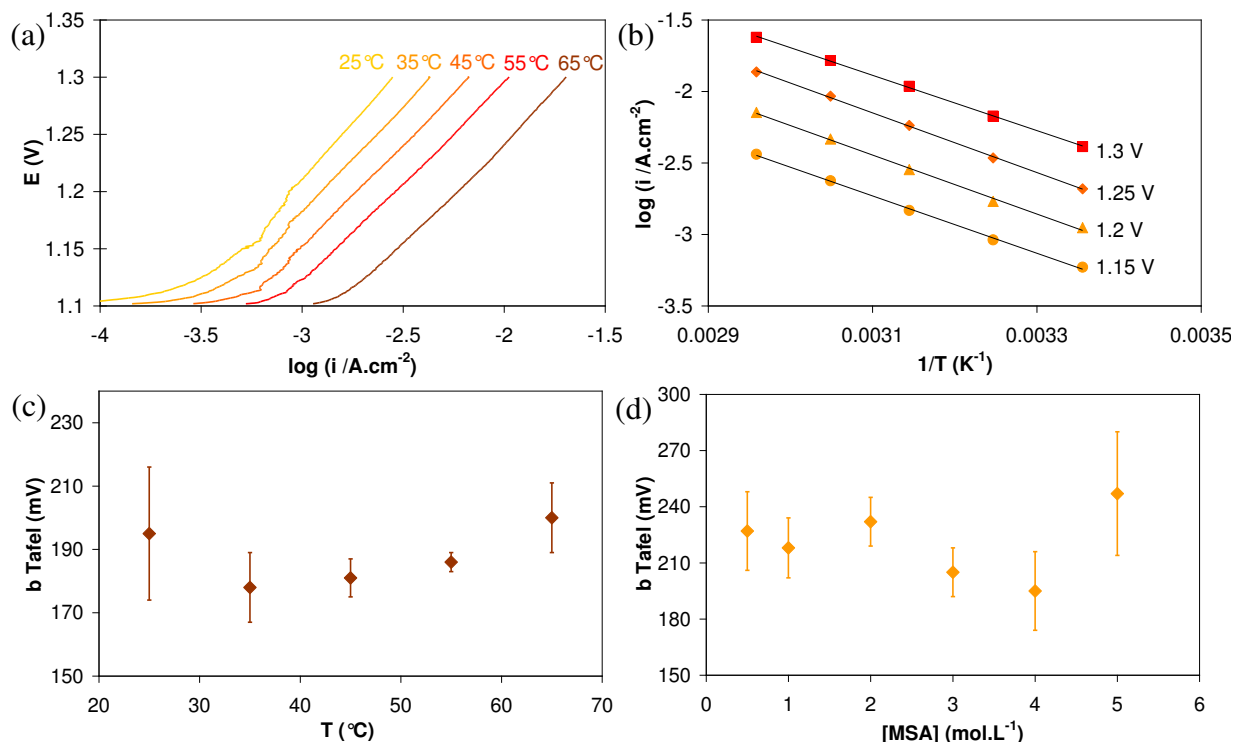


Figure II-3. Tracés de Tafel à différentes températures (a) et d'Arrhenius à différents potentiels (b) de la réaction de dégagement d'oxygène dans l'AMS 4 M, ainsi que les coefficients de Tafel correspondants en fonction de la température dans l'AMS 4 M (c), et en fonction de la concentration en AMS à 25 °C (d). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type obtenu sur plusieurs dépôts.

Le tableau II-1 présente les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des pentes des tracés d'Arrhenius et l'équation (II.9). Les incertitudes rapportées correspondent à $2\sigma/\sqrt{n}$, avec σ l'écart-type obtenu sur n mesures. Compte tenu des grandes incertitudes sur les énergies d'activation inhérentes au manque de reproductibilité des tracés d'Arrhenius dans le même électrolyte sur plusieurs dépôts différents, il est difficile de tirer des conclusions sur leur variation en fonction de la concentration en AMS. Nous pouvons toutefois noter que ces valeurs sont voisines de celles rapportées dans la littérature pour la production d'oxygène sur le dioxyde de plomb en milieu acide sulfurique [Ho94, Pav98].

Tableau II-1. Energies d'activation de la réaction de dégagement d'oxygène sur PbO_2 obtenues à partir des tracés d'Arrhenius pour différentes concentrations en AMS et différents potentiels.

E (V)	Energie d'activation E_a (kJ.mol ⁻¹)					
	AMS 0.5 M	AMS 1 M	AMS 2 M	AMS 3 M	AMS 4 M	AMS 5 M
1.15	53.1 +/- 11.2	57.4 +/- 12.9	65.5 +/- 12.4	48.2 +/- 13.7	35.1 +/- 8.0	42.3 +/- 9.6
1.2	53.8 +/- 10.5	58.6 +/- 12.7	68.5 +/- 13.5	49.6 +/- 14.1	43.6 +/- 9.7	43.5 +/- 9.7
1.25	53.7 +/- 13.7	58.2 +/- 11.3	68.4 +/- 13.4	48.8 +/- 12.6	38.9 +/- 8.7	44.2 +/- 10.0
1.3	53.4 +/- 16.5	56.2 +/- 9.4	67.8 +/- 12.2	47.5 +/- 12.6	38.2 +/- 8.8	42.3 +/- 9.7

2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

2.2.3.1. Diagrammes de Nyquist

La figure II-4 illustre l'évolution avec le potentiel des diagrammes de Nyquist enregistrés dans le cas de l'électrolyte AMS 5 M. Le spectre d'impédance est constitué à faible potentiel d'un début de demi-cercle qui est de mieux en mieux défini et dont le diamètre diminue au fur et à mesure que le potentiel augmente. L'ajustement des spectres se fait avec le circuit équivalent 'a' du tableau II-2 (cf. § 2.2.3.2).

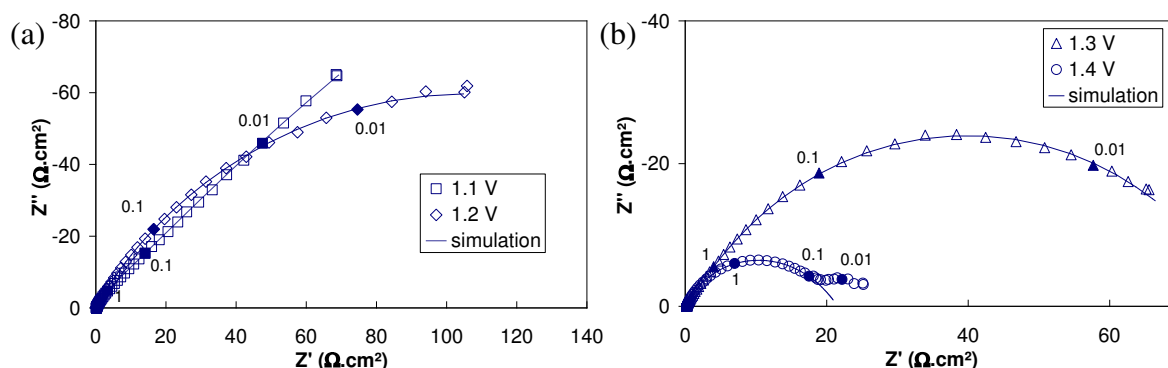


Figure II-4. Diagrammes de Nyquist de la réaction de dégagement d'oxygène sur PbO_2 dans l'AMS 5 M à différents potentiels : (a) 1,1 et 1,2 V ; (b) 1,3 et 1,4 V. L'ajustement des données (modèle 'a' du tableau II-2) apparaît en trait plein. Les valeurs indiquées correspondent aux fréquences en Hz.

La figure II-5 montre l'évolution des spectres d'impédances obtenus à une polarisation de 1,2 V pour différentes concentrations en AMS (et en acide sulfurique pour comparaison). Les ajustements ont été effectués, selon la concentration d'acide, par les trois circuits présentés au tableau II-2.

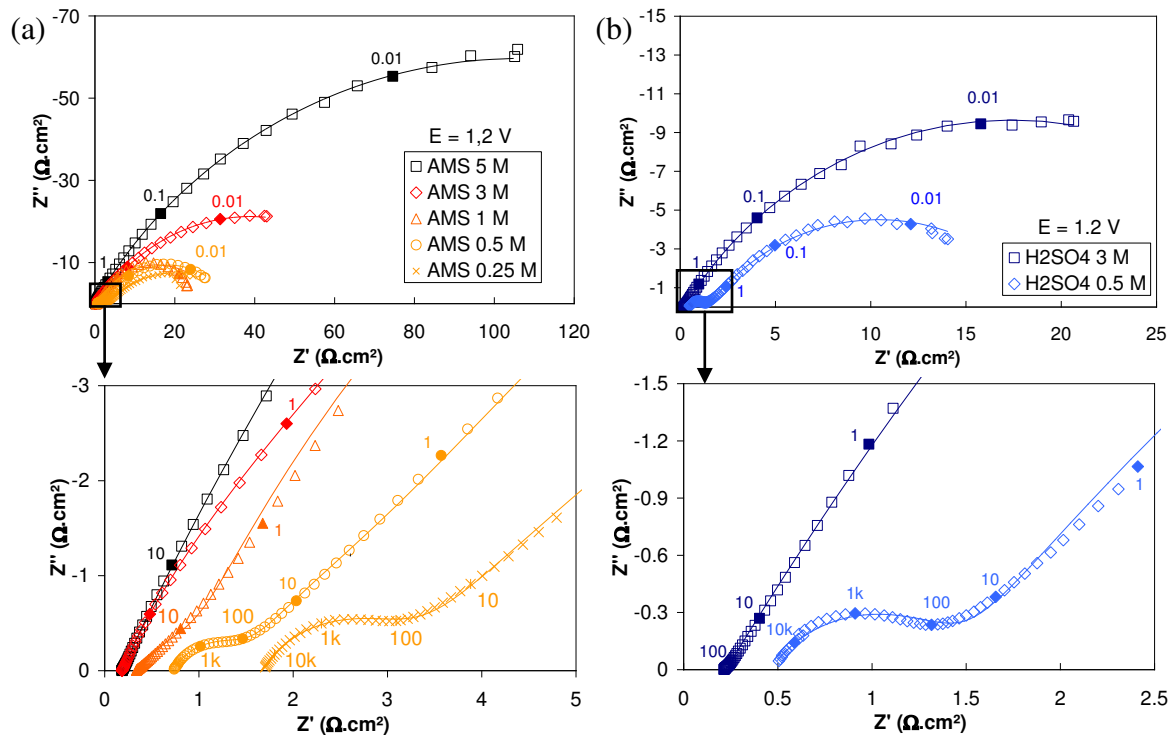


Figure II-5. Diagrammes de Nyquist de la réaction enregistrés à 1,2 V sur toute la gamme de fréquences (en haut) et vers les hautes fréquences (en bas) pour différentes composition d'électrolyte : (a) AMS 0,25 à 5 M ; (b) H₂SO₄ 0,5 et 3 M. Traits pleins : données ajustées d'après les modèles du tableau II-2. Valeurs indiquées : fréquences en Hz.

En diminuant la concentration d'acide dans l'électrolyte, un demi-cercle apparaît dans le plan complexe dans le domaine des hautes fréquences. Celui-ci est bien visible pour les concentrations en AMS inférieures à 1 M et pour H₂SO₄ 0,5 M. Son diamètre restant relativement constant avec le potentiel, il ne semble pas associé à un processus réactionnel.

Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons invoquer la théorie de la couche hydratée développée par Pavlov et al. [Pav92] en milieu acide sulfurique. Selon les auteurs, cette couche située à l'interface électrode/solution est constituée de centres actifs PbO(OH)₂, formant une zone hydratée amorphe du dioxyde de plomb, sur lesquels les radicaux hydroxyles viennent se fixer pour réagir et donner de l'oxygène suivant les équations (II.6-II.8). Nous pouvons supposer que la plus faible quantité d'eau libre présente dans des électrolytes à forte concentration d'acide empêche l'apparition de cette couche hydratée. A contrario, quand la quantité d'acide diminue, le nombre de molécules d'eau libres augmente et celles-ci pénètrent dans le dioxyde de plomb pour former la couche hydratée. Or, il est probable que cette dernière ait une conductivité électronique plus faible que le dioxyde de plomb cristallin non hydraté. L'apparition et la croissance, à mesure que la concentration en acide baisse, d'un demi-cercle à hautes fréquences dans le plan complexe d'impédance

pourrait être expliquées par la croissance de cette couche hydratée résistive, à la faveur de l'augmentation de la quantité d'eau libre dans l'électrolyte.

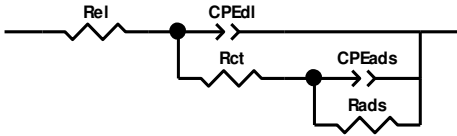
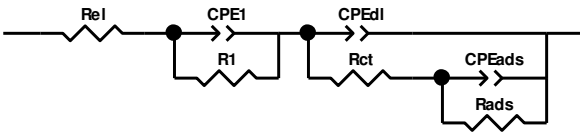
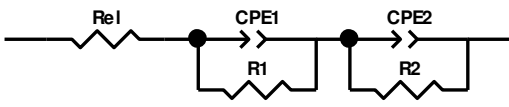
2.2.3.2. Ajustement des spectres d'impédance

Le tableau II-2 présente les circuits équivalents ayant donné les meilleurs ajustements avec les données expérimentales pour les différentes compositions d'électrolyte.

Le modèle 'a' est le circuit équivalent utilisé par la majorité des auteurs [Ho94, Ama99, Ama02, Fra06] ayant étudié le dégagement de l'oxygène sur le dioxyde de plomb par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il fait apparaître deux processus : le transfert de charges représenté par la résistance R_{ct} , et le processus d'adsorption/désorption des produits intermédiaires représenté par la pseudo-capacité C_{ads} en parallèle avec la résistance d'adsorption R_{ads} , le tout en parallèle avec la double couche de capacité C_{dl} . La résistance R_{el} représente la résistance de l'électrolyte. Ces mêmes auteurs rapportent des valeurs de R_{ads} beaucoup plus importantes (d'un facteur ~ 10) que R_{ct} . Ils en concluent que le dégagement d'oxygène est déterminé par le processus d'adsorption/désorption des espèces intermédiaires plutôt que par la première étape de transfert de charges.

Dans notre cas, les données d'impédance ont été correctement ajustées par le circuit équivalent 'a' pour les fortes concentrations en AMS (2 à 5 M). Pour les plus faibles concentrations d'acide, un nouvel élément R-CPE parallèle a été ajouté en série pour tenir compte de l'apparition du demi-cercle aux hautes fréquences que nous avons attribué plus haut à la croissance de la couche hydratée (fig. II-5). On obtient alors les circuits 'b' et 'c' du tableau II-2. A noter que pour AMS 0,25 M, le circuit équivalent de la réaction se réduit à un élément RC parallèle en série avec l'élément RC lié à la couche hydratée (modèle 'c'). Ceci peut s'expliquer par une valeur trop faible de R_{ct} à cette concentration, qui n'est pas détectable par cette méthode.

Tableau II-2. Circuits équivalents utilisés pour ajuster les spectres d'impédance aux différentes concentrations d'AMS. Des éléments 'CPE' (constant phase element) ont été utilisés à la place de condensateurs purs pour tenir compte de la dépression des demi-cercles.

[AMS] (M)	Meilleur circuit équivalent	Signification des paramètres
1, 2, 3, 4, 5	<p>a.</p> 	<p>R_{el} : résistance de l'électrolyte. CPE_{dl}, R_{ct} : capacité de double couche et résistance de transfert de charge CPE_{ads}, R_{ads} : pseudo-capacité et résistance d'adsorption des produits intermédiaires.</p>
0.5	<p>b.</p> 	<p>CPE_1, R_1 : capacité et résistance de la couche hydratée. R_{el}, CPE_{dl}, R_{ct}, CPE_{ads}, R_{ads} : idem a.</p>
0.25	<p>c.</p> 	<p>R_{el} : idem a et b. CPE_1, R_1 : idem b. CPE_2, R_2 : capacité et résistance de la réaction.</p>

Des éléments à phase constante (CPE, pour « constant phase elements ») ont été utilisés à la place de condensateurs purs pour tenir compte de la dépression (aplatissement) des demi-cercles dans les diagrammes complexes. Ce phénomène classique est induit en général par l'état de surface (rugosité) du dépôt. L'impédance Z_{CPE} d'un élément CPE s'écrit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (II.10)$$

avec T le paramètre de capacité (en $F.s^{n-1}$), j la racine de -1, ω la pulsation en s^{-1} et n un coefficient adimensionnel relié à la dépression du demi-cercle (cercle parfait : $n = 1$; cercle aplati : $n < 1$). Les tableaux II-3, II-4 et II-5 présentent les valeurs ajustées aux données expérimentales des différents paramètres des circuits du tableau II-2.

Tableau II-3. Paramètres extraits des spectres d'impédance complexe pour des concentrations en AMS allant de 1 à 5 M. Circuit équivalent 'a' du tableau II-2.

E (V)	R_{el} (Ω)	T_{dl} ($mF.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n_{dl}	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	T_{ads} ($mF.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n_{ads}	R_{ads} ($\Omega.cm^2$)
AMS 5M							
1.1	0.18	34.7	0.76	-	47.4	0.5	937.8
1.15	0.18	35.8	0.75	-	40.3	0.54	264.6
1.2	0.18	37.9	0.73	-	15.7	0.5	191.3
1.25	0.19	51.1	0.72	-	16.1	0.65	104.3
1.3	0.20	27.4	0.75	11.2	20.2	0.66	67.1
1.35	0.23	19.9	0.76	7.8	24.1	0.55	32.9
1.4	0.21	13.0	0.81	4.8	17.4	0.52	16.5
AMS 4M							
1.1	0.16	36.5	0.78	-	68.2	0.48	660.5
1.15	0.16	38.8	0.76	-	55.2	0.56	163.8
1.2	0.17	42.4	0.74	-	33.7	0.63	119.1
1.25	0.18	43.6	0.73	-	29.3	0.7	59.0
1.3	0.18	35.1	0.74	4.8	30.3	0.66	31.1
1.35	0.20	23.9	0.77	2.4	37.4	0.59	16.1
1.4	0.20	16.0	0.8	1.3	33.7	0.55	8.7
AMS 3M							
1.1	0.17	60.7	0.77	-	94.8	0.51	267.1
1.15	0.18	62.3	0.76	-	90.1	0.57	117.3
1.2	0.18	66.4	0.74	-	65.1	0.6	66.4
1.25	0.21	62.1	0.74	-	74.3	0.68	25.6
1.3	0.20	47.3	0.77	6.7	58.3	0.6	15.3
1.35	0.20	34.8	0.79	4.9	62.8	0.57	7.1
AMS 2M							
1.1	0.18	56.2	0.79	-	97.3	0.54	323.6
1.15	0.18	55.7	0.78	-	90.7	0.59	140.1
1.2	0.20	61.8	0.76	-	54.9	0.64	64.6
1.25	0.22	57.0	0.76	8.1	49.2	0.67	27.4
1.3	0.22	50.2	0.76	7.8	51.8	0.71	10.2
1.35	0.25	37.2	0.78	5.9	82.2	0.61	4.1
AMS 1M							
1.1	0.29	63.8	0.62	1.9	41.5	0.77	225.4
1.15	0.34	46.4	0.68	1.8	55.6	0.8	134.2
1.2	0.37	63.2	0.67	1.3	82.1	0.79	27.8
1.25	0.40	89.4	0.64	1.1	66.6	0.77	8.6
1.3	0.53	82.1	0.68	0.4	132.7	0.73	2.6
1.325	0.67	110.8	0.66	0.5	113.2	0.74	1.8

Tableau II-4. Paramètres extraits des spectres d'impédance complexe pour une concentration en AMS de 0,5 M. Circuit équivalent 'b' du tableau II-2.

E (V)	R_{el} ($\Omega.cm^2$)	T_1 ($mF.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	T_{dl} ($mF.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n_{dl}	T_{ads} ($mF.cm^{-2}.s^{n-1}$)	n_{ads}	R_{ads} ($\Omega.cm^2$)
1.1	0.54	9.5	0.66	0.64	92.4	0.63	87.6	0.71	201.7
1.15	0.61	7.9	0.66	0.71	85.2	0.67	87.2	0.73	75.8
1.2	0.73	4.5	0.7	0.78	59.7	0.67	68.5	0.68	28.4
1.25	0.7	4	0.71	0.81	44.4	0.71	56.6	0.71	13
1.3	0.75	3.1	0.74	0.89	53.8	0.61	26	0.99	4.2
1.35	0.71	3.7	0.73	1.13	39	0.62	23.9	0.93	2.2

Tableau II-5. Paramètres extraits des spectres d'impédance complexe pour une concentration en AMS de 0,25 M. Circuit équivalent 'c' du tableau II-2.

E (V)	R_{el} ($\Omega.cm^2$)	T_1 ($mF.cm^{-2}.s^{-1}$)	n_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	T_2 ($mF.cm^{-2}.s^{-1}$)	n_2	R_2 ($\Omega.cm^2$)
1.1	1.3	2.8	0.71	1.1	173.6	0.51	166.7
1.15	1.3	3.7	0.67	1.2	124.5	0.53	40.9
1.2	1.7	3.0	0.66	1.5	95.8	0.53	33.7
1.25	1.7	2.3	0.68	1.6	78.2	0.54	20.4
1.3	1.6	2.5	0.69	1.5	69.0	0.57	12.2
1.35	1.4	2.4	0.71	1.7	54.0	0.58	7.9
1.4	1.2	1.6	0.83	1.3	42.4	0.58	5.7

Pour tous les électrolytes et la majeure partie des potentiels, les valeurs de R_{ct} sont plus faibles que celles de R_{ads} , confirmant que la cinétique du processus de dégagement d'oxygène est gouvernée par l'adsorption/désorption des espèces intermédiaires. Certaines valeurs de R_{ct} n'ont pu être calculées et n'apparaissent pas dans les tableaux. En fait, les deux arcs respectivement relatifs au processus de transfert de charge et au processus d'adsorption semblent proches en fréquence et mal déconvolués, c'est pourquoi il n'apparaît qu'un seul demi-cercle dans les diagrammes de Nyquist. Il est donc difficile d'extraire les valeurs plus faibles de résistances de transfert de charges liées au premier demi-cercle. Pour ce qui est des éléments capacitifs, la figure II-6 rapporte l'évolution des paramètres qui leur sont associés (T et n) en fonction du potentiel et des électrolytes.

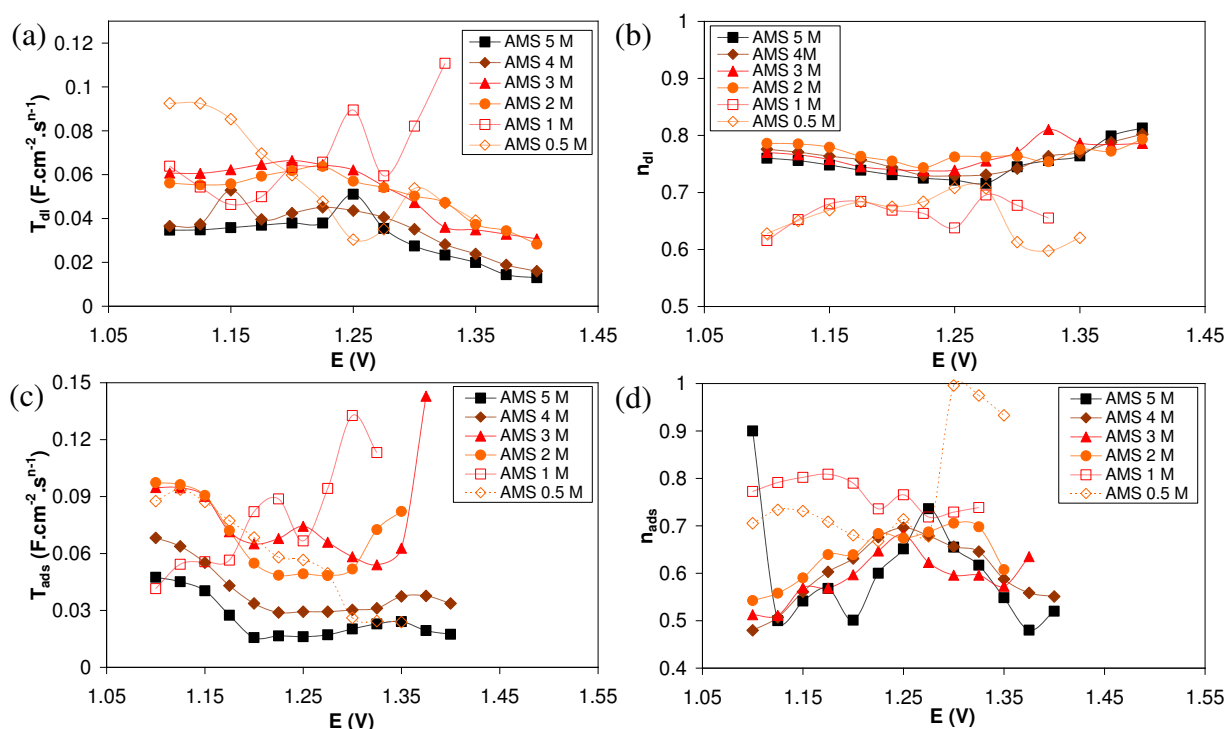


Figure II-6. Evolution des paramètres T et n des éléments CPE pour les deux processus de charge de la double couche [(a) et (b)] et d'adsorption [(c) et (d)].

Aucune tendance nette ne se dégage, que ce soit en fonction du potentiel ou de la concentration en acide. Le paramètre T varie aléatoirement entre 12 et 140 $\text{mF.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$. Franco et al. [Fra06] ont publié de leur côté des valeurs de T_{ads} comparables (entre 60 et 180 $\text{mF.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$) pour cette réaction en milieu mixte acide sulfurique/acide perchlorique sur un substrat de $\beta\text{-PbO}_2$ déposé en bain d'acide nitrique.

Pour remonter aux valeurs des capacités « pures » à partir d'un élément CPE, l'équation suivante peut être utilisée [Hsu01] :

$$C = T.(f_m)^{n-1} \quad (\text{II.11})$$

avec C la capacité (en F), T le paramètre capacitif du CPE (en F.s^{n-1}), et f_m la fréquence (en Hz) à laquelle la partie imaginaire de l'impédance d'un circuit constitué de la résistance associée au CPE mise en parallèle avec l'élément CPE est minimale.

Le calcul par l'équation (II.11) des capacités de double-couche C_{dl} et d'adsorption C_{ads} à partir de T_{dl} et T_{ads} a conduit à des valeurs anormalement élevées, parfois supérieures à 1 F.cm^{-2} , quand les capacités issues de la littérature [Ho94, Ama99, Ama02, Fra06] sont plusieurs ordres de grandeurs en-dessous (entre 0,03 et 25 mF.cm^{-2} selon les auteurs, pour la même réaction sur PbO_2 dans d'autres acides). Il est clair que de telles capacités n'ont pas de réel sens physique. S'il est vrai, comme nous l'avons observé au MEB, que les dépôts de dioxyde de plomb ont une structure quasi-nanométrique, et sont donc susceptibles de développer une certaine rugosité, celle-ci ne suffit pas à expliquer des capacités plusieurs dizaines de fois supérieures à la normale. Cet artefact est donc probablement lié à la non-validité de l'équation (II.11) avec les très faibles valeurs des coefficients n extraites par l'ajustement des données d'impédance. Dans les études citées plus haut qui utilisent des CPE, les coefficients n rapportés sont relativement proches de 1 (en général autour de 0,8-0,9). Dans notre cas, ils sont parfois proches de 0,5 et les demi-cercles dans le plan complexe sont effectivement très déformés. La forte granulométrie de nos dépôts est peut-être à l'origine de ce phénomène et dans ces conditions, extraire des valeurs de capacités via l'équation (II.11) n'a probablement plus de sens. En rapprochant artificiellement n de 1 dans cette équation, la capacité peut d'ailleurs être divisée par un ordre de grandeur, ce qui montre la grande sensibilité du paramètre C à la valeur de n .

Si les valeurs de capacités obtenues et la morphologie du matériau peuvent être liées, il reste à expliquer l'origine d'une telle différence de structure avec les autres études. Dans leur récent état de l'art sur les dépôts de dioxyde de plomb, Li et al. [Li11] mentionnent de

nombreux paramètres susceptibles d'avoir une influence sur leur morphologie : type de substrat, prétraitement de surface du substrat, pH, type d'anions de l'électrolyte, concentration en Pb^{2+} , densité de courant, épaisseur du dépôt, réaction limitée ou non par le transport de matière, etc. Dans notre cas, nombre de ces paramètres diffèrent des autres études, tels que le substrat (carbone), la composition de l'électrolyte (milieu AMS) ou la densité de courant. Quoi qu'il en soit, la morphologie observée au MEB (figure II-1) est similaire, comme nous l'avons mentionné, à celle observée après une charge de batterie Pb-AMS.

2.2.3.3. Tracés de Tafel E vs. $\log(1/R)$ et E vs. $\log I_{\text{stat}}$

Comme le mentionnent Amadelli et al. [Ama99, Ama02], les tracés du potentiel en fonction du logarithme de l'inverse de la résistance (E vs. $\log(R^{-1})$) donnent les pentes de Tafel du processus de création d'oxygène. Dans leur cas, la correspondance entre ce tracé et le tracé E vs. $\log I_{\text{stat}}$ (courant stationnaire) est bonne si la résistance utilisée est R_{ads} .

La figure II-7 montre, dans notre cas, les corrélations entre ces deux types de tracés pour toute la gamme de concentrations en AMS étudiée, et la figure II-8 présente les mêmes tracés pour un électrolyte acide sulfurique. Nous constatons que la corrélation entre les deux tracés (E vs. $1/R$ ou I_{stat}) est bonne en utilisant la somme $R_{\text{ct}} + R_{\text{ads}}$. En effet, R_{ct} n'est dans la plupart des cas plus négligeable pour les forts potentiels. Cette bonne correspondance entre les deux types de tracés (avec I ou R) montre que si les valeurs des capacités extraites des spectres sont discutables, celles de résistances ont bien un sens.

Les pentes de Tafel aux fortes concentrations d'acide (méthanesulfonique ou sulfurique) sont voisines dans les deux types de tracés, avec des valeurs comprises entre 172 et 196 mV, proches des valeurs obtenues par voltampérométrie. Pour les plus faibles concentrations d'acide (AMS 0,25 à 1 M et H_2SO_4 0,5 M), les pentes sont modifiées d'une manière assez complexe, avec une plus faible valeur pour AMS 1 M et des valeurs plus importantes pour AMS 0,25 et 0,5 M. Il apparaît aussi une variation de la pente avec le potentiel dans le cas de l'AMS 0,5 M et de l'acide sulfurique 0,5 M. Ce changement de pente de Tafel en diminuant la molarité de l'acide pourrait être induit par la croissance de la couche hydratée à l'interface électrode/solution à la faveur de l'augmentation de l'eau libre dans l'électrolyte, comme nous l'avons vu précédemment. Cette couche hydratée, contenant les centres actifs $\text{PbO}(\text{OH})_2$, augmente l'activité électrocatalytique du dioxyde de plomb ainsi que le mentionnent Amadelli et al. [Ama02]. Ce phénomène est observé sur les figures II-7(a) et II-7(b) dans le cas de l'AMS 1 M. Pour de plus faibles molarités en AMS, la pente de Tafel

est plus grande, ce qui est le signe d'une cinétique plus faible de la réaction. Cette diminution de cinétique peut être reliée à la croissance de la couche hydratée du dioxyde de plomb, bien visible sur les diagrammes complexes de la figure II-5, qui se comporterait alors comme une couche résistive s'opposant au passage des électrons. Le même phénomène de ralentissement de cinétique est observé en milieu acide sulfurique (fig. II-8). Ainsi, la couche hydratée aurait deux propriétés antagonistes sur la réaction de dégagement d'oxygène : accélération de la cinétique quand elle est peu épaisse, puis ralentissement de la cinétique quand son épaisseur devient assez significative pour s'opposer au passage des électrons.

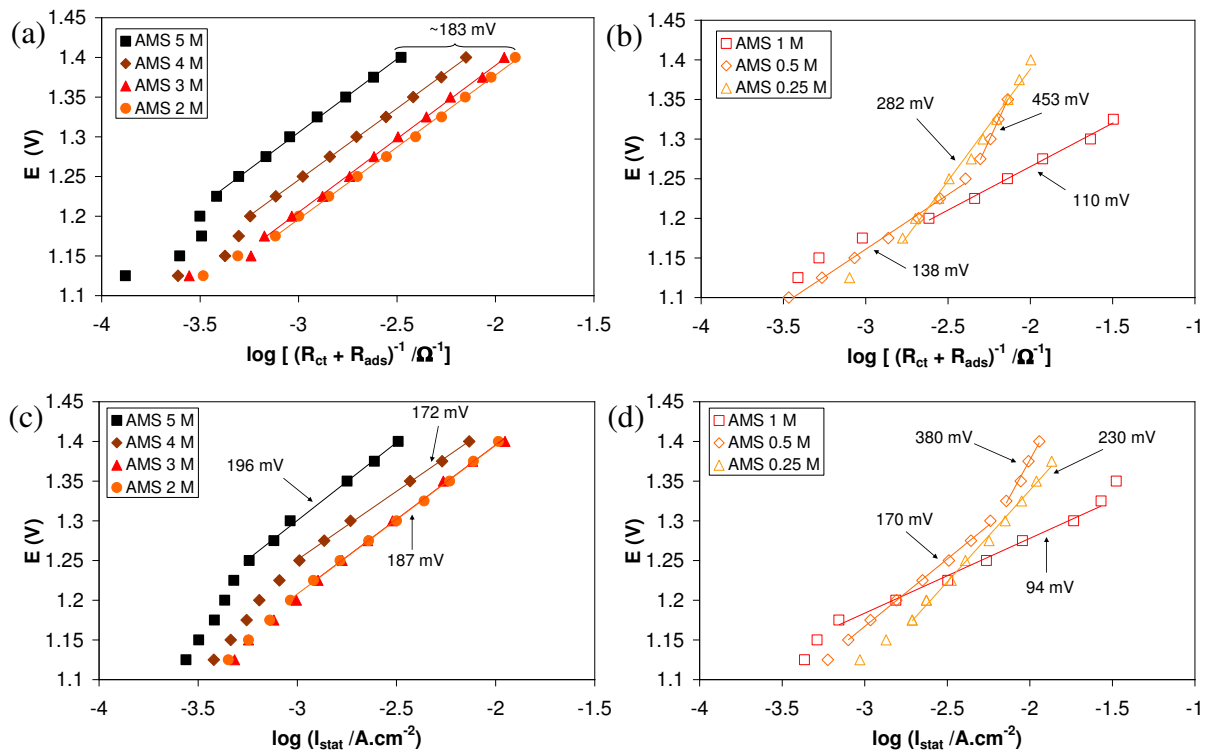


Figure II-7. Tracés de Tafel du dégagement d'oxygène dans l'AMS avec l'inverse de la somme des résistances $R_{ct} + R_{ads}$ [(a) et (b)] et le courant stationnaire [(c) et (d)]. Pour AMS 0,25 M, $R_{ct} = 0$.

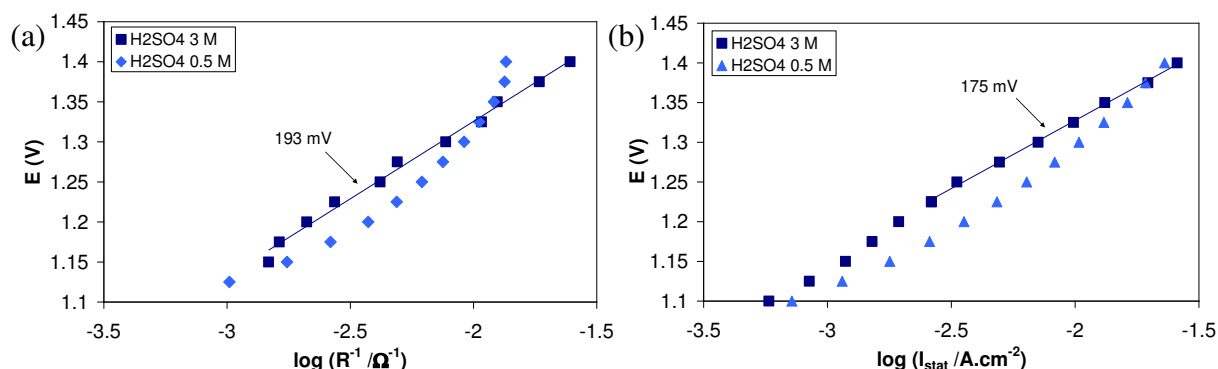


Figure II-8. Tracés de Tafel du dégagement d'oxygène dans l'acide sulfurique avec (a) l'inverse de la résistance issue des données d'impédance et (b) le courant stationnaire. Circuits équivalents utilisés : circuit 'c' du tableau II-2 pour H_2SO_4 0,5 M et simple circuit RC parallèle pour H_2SO_4 3 M.

Il est d'autre part intéressant de constater que pour un régime stationnaire, comme c'est le cas pour la figure II-7, la valeur des courants (ou, ce qui revient au même, la valeur de $1/R$) diminue pour un même potentiel quand la molarité de l'AMS augmente. Pour l'application batterie, il semblerait donc plus intéressant du point de vue du dégagement d'oxygène d'avoir de fortes concentrations en AMS dans l'électrolyte afin de limiter le courant associé à cette réaction.

3. Conclusions de l'étude

Cette étude sur le dégagement du dioxygène sur la forme α du dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique (AMS) a mis en évidence les points suivants :

- Le dégagement d'oxygène est moins important en milieu acide méthanesulfonique (AMS) qu'en milieu acide sulfurique, avec des pentes de Tafel similaires.

- Il y a apparition d'une couche résistive à faible concentration d'AMS (< 1 M), probablement liée à l'apparition d'une couche hydratée du dioxyde de plomb à l'interface électrode/solution. La couche hydratée grandit quand la quantité d'eau libre dans l'électrolyte augmente en diminuant la molarité de l'acide.

- La concentration de l'électrolyte en acide a une influence complexe sur les courbes tension-courant stationnaire. Une diminution de la concentration en AMS vers 1 M augmente la cinétique de dégagement d'oxygène, puis pour de plus faibles concentrations en AMS, la cinétique est diminuée et augmente moins vite en augmentant le potentiel. Ce même phénomène a lieu en milieu acide sulfurique. Cet effet complexe de l'acide sur la cinétique de

réaction a été mis en relation avec la croissance de la zone hydratée de dioxyde de plomb en diluant l'acide (< 1 M). L'effet électrocatalytique de la couche hydratée serait responsable de l'augmentation de la cinétique de réaction pour l'AMS 1 M, mais à contrario, celle-ci s'opposerait au passage des électrons quand son épaisseur grandit à plus faibles concentrations d'acide.

- Les valeurs des courants stationnaires, corrélées à l'inverse des résistances obtenues par les spectres d'impédance, sont globalement plus importantes en diminuant la molarité de l'acide. Cela suggère qu'une concentration en acide supérieure à 1 M serait préférable pour limiter au maximum la création d'oxygène en batterie. Nous verrons dans le prochain chapitre que cette conclusion n'est pas forcément compatible avec un bon cyclage du dioxyde de plomb.

Enfin, au-delà des aspects purement théoriques de cette étude qui vient compléter les connaissances actuelles du dégagement d'oxygène sur dioxyde de plomb, nous avons maintenant un ordre de grandeur des densités de courant associées à cette réaction parasite.

Chapitre III.

Etude du cyclage dépôt/dissolution du dioxyde de
plomb en milieu acide méthanesulfonique

1. Introduction

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les principales limites de la batterie plomb/AMS sont intimement liées aux propriétés du couple électrochimique $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ entrant en jeu à l'électrode positive. D'une part, il s'agit d'un couple à cinétique lente, à l'origine de fortes surtensions pour la cellule. D'autre part, l'électrodissolution (ou réduction) du PbO_2 est toujours incomplète, ce qui engendre en cyclage les problèmes d'accumulation de matière aux électrodes et de diminution de la concentration en plomb dans l'électrolyte conduisant finalement à la mort de la batterie.

L'origine de cette dissolution incomplète reste obscure. L'équipe de D. Pletcher (cf. chapitre I, § 2.3.1) invoque une chute du pH en fin de dissolution qui conduit à la chute du potentiel et à la précipitation d'oxydes de plomb non solubles en milieu basique. Cependant, cette hypothèse n'a jamais été vérifiée expérimentalement, et il n'y a pas de raison à priori pour une telle modification du pH. Comprendre les mécanismes responsables de la mauvaise dissolution du PbO_2 pourrait permettre de proposer des solutions adaptées pour y remédier.

Dans un autre registre, les profils complexes du potentiel d'électrode positive lors des phases de recharge déterminent pour une grande part la tension de la batterie, et l'hypothèse avancée jusqu'à maintenant (réoxydation du composé d'oxyde de plomb non dissous en fin de décharge) n'a pas non plus été mise à l'épreuve.

Enfin, si des additifs ont été proposés pour le dépôt de plomb, très peu ont été testés pour améliorer la cyclabilité et la tenue du dioxyde de plomb sur l'électrode.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons tenté de mettre en lumière certains mécanismes associés au cyclage du dioxyde de plomb en milieu AMS, en travaillant avec la cellule électrochimique à trois électrodes décrite dans l'annexe 1 (électrode de travail en carbone, contre électrode de platine et électrode de référence $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4$). Dans ce montage, le ratio «surface d'électrode»/ «volume d'électrolyte» est très petit, de telle sorte que la composition de l'électrolyte reste quasiment constante. Nous nous sommes focalisés sur les mécanismes responsables de l'électrodissolution incomplète du dioxyde de plomb et des profils complexes du potentiel d'électrode lors des phases de dépôts. Dans un second temps, nous avons tenté diverses approches pour la gestion des cycles, en vue d'obtenir une meilleure cyclabilité. Enfin, nous avons testé l'utilisation de certains additifs pour améliorer la cyclabilité et l'accroche du dioxyde de plomb sur l'électrode.

2. Mécanismes associés au cyclage du PbO_2

2.1. Formation de PbO_x et phénomène de passivation

Cette partie présente les expériences qui mettent en évidence la formation d'un oxyde non stœchiométrique pendant la dissolution de dioxyde de plomb et précise le rôle que celui-ci semble avoir sur ses propriétés de cyclage.

2.1.1. Mise en évidence d'un phénomène de passivation

2.1.1.1. Effet de la composition de l'électrolyte

La figure III-1 illustre l'effet de la composition de l'électrolyte sur les réponses en tensions de l'électrode statique de carbone vitreux, lors du cyclage galvanostatique dépôt/dissolution du dioxyde de plomb à 10 mA/cm^2 sous agitation. Quatre compositions ont été choisies, pour simuler différents états de charge de la batterie : Pb^{2+} 1,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M (état de charge $\sim 0 \%$), Pb^{2+} 1,2 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M ($\sim 20 \%$), Pb^{2+} 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M ($\sim 50 \%$) et Pb^{2+} 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2,2 M ($\sim 70 \%$).

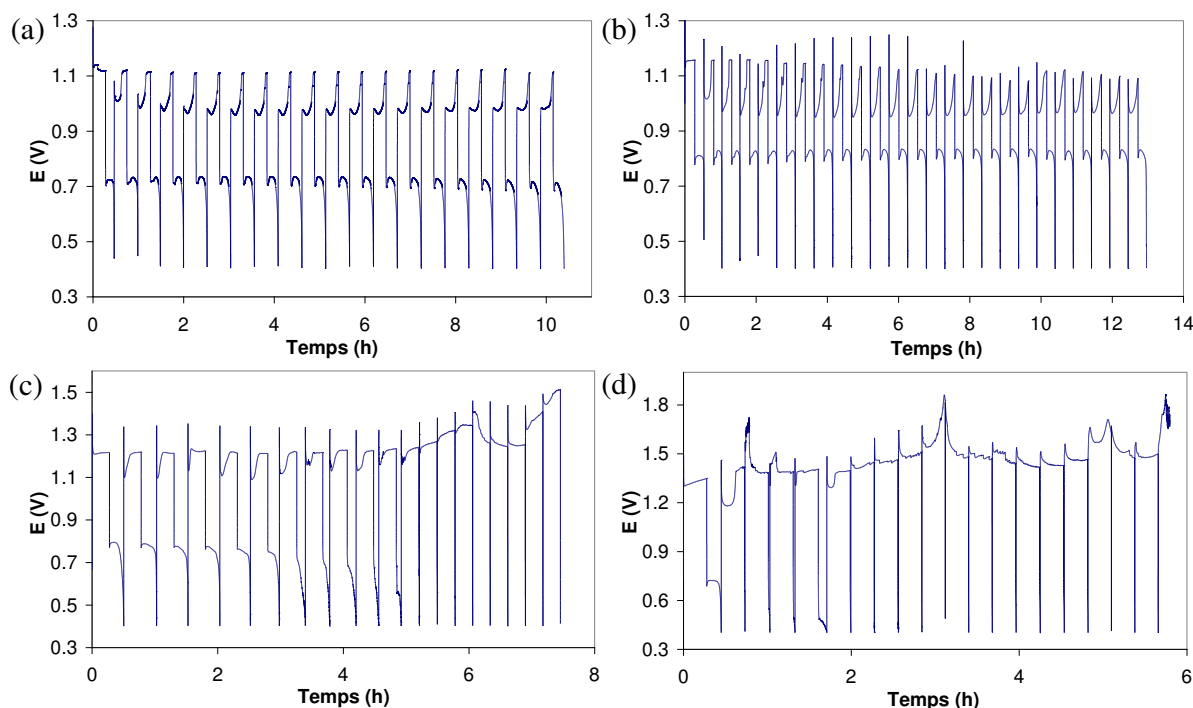


Figure III-2. Réponse en potentiel du cyclage $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$ pour différentes compositions d'électrolyte : (a) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M, (b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1,2 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M, (c) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M, (d) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Temps de dépôt : 1000 s ($\sim 12 \mu\text{m}$).

Il apparaît clairement que la cyclabilité du dioxyde de plomb est médiocre pour des électrolytes faiblement concentrés en plomb et fortement concentrés en acide, correspondant à de forts états de charge pour la batterie. Pour ces électrolytes, la réduction, ou dissolution, se fait à des potentiels de plus en plus bas, si bien qu'au bout d'un certain nombre de cycles elle devient impossible. Le rendement faradique, qui est stable (autour de 90 %) pour les deux électrolytes correspondant à de faibles états de charge, diminue drastiquement pour les deux autres. La figure III-2 montre que cette évolution vers une mauvaise cyclabilité est due à une trop forte concentration en acide. Quand celle-ci passe au-delà de 1 mol/L, le potentiel de réduction se décale progressivement vers de plus faibles valeurs et les rendements faradiques diminuent.

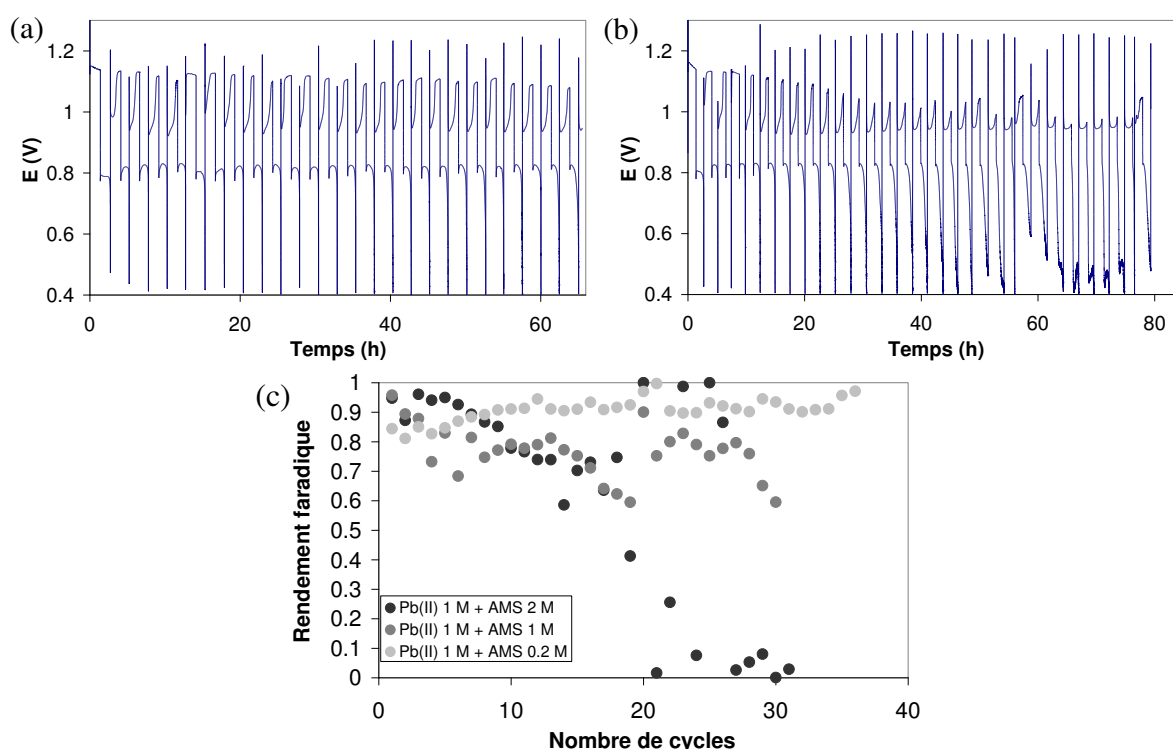


Figure III-2. Cyclage $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$ dans (a) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,6 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M et (b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1 M. (c) rendements faradiques en fonction de la concentration en acide. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Temps de dépôt : 5000 s.

Il apparaît que l'épaisseur du dépôt de PbO_2 (ou, ce qui revient au même, le temps de dépôt) joue un rôle sur la cyclabilité aux fortes concentrations d'acide. En électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M, nous avons vu que les dissolutions devenaient impossibles après le 11^{ème} cycle avec des temps de dépôt de 1000 s, correspondant à une épaisseur d'environ 12 μm (cf. fig. III-1(c)). En cyclant le PbO_2 sur de plus fortes épaisseurs

(5000 s de dépôt, soit environ 60 μm), le cyclage est significativement prolongé comme il est montré en figure III-3(a). Au vingtième cycle, la dissolution est toujours possible, bien que les rendements faradiques soient à la baisse (cf. fig. III-3(b)).

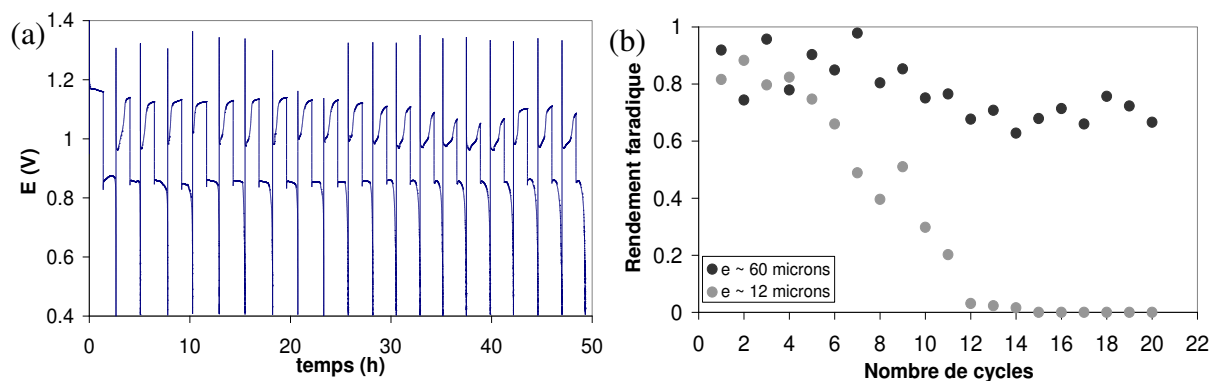


Figure III-3. (a) Réponse en potentiel du cyclage du PbO_2 dans les conditions de la figure III-1(c) mais avec des temps de dépôt de 5000 s ($\sim 60 \mu\text{m}$) ; (b) comparaison des rendements faradiques entre ces deux cyclages.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour caractériser l'électrode en cours de cyclage, en électrolytes faiblement et fortement concentrés en acide, afin de comprendre l'origine de cette incapacité de dioxyde de plomb à être réduit. L'électrode est laissée à l'abandon pendant quelques minutes, jusqu'à stabilisation du potentiel, et est ensuite sollicitée en potentiel avec une amplitude de 5 mV.

La figure III-4 montre les spectres d'impédance (diagramme de Nyquist) obtenus après un premier dépôt de dioxyde de plomb, après sa dissolution et pendant le dépôt suivant, en électrolyte fortement concentrés en acide ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M). Le temps de dépôt (1000 s) et la densité de courant (10 mA/cm²) correspondent à une épaisseur de 12 μm . Les spectres sont comparés au spectre obtenu sur le carbone vierge. Ce dernier apparaît comme une droite à 70° par rapport à l'axe horizontal, ce qui caractérise un comportement principalement capacitif puisqu'aucune réaction ne peut se produire (le potentiel de l'électrode est de 0,2 V, entre les potentiels des couples Pb^{2+}/Pb et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$). Sur le dioxyde de plomb fraîchement déposé, le spectre comporte un début de demi-cercle à hautes fréquences, associé au transfert de charge de la réaction (résistance d'environ 10 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), suivi d'une droite diffusionnelle à 45°. En fin de dissolution, après la chute du potentiel jusqu'à 0,4 V, un large demi-cercle décentré apparaît dans le diagramme d'impédance (diamètre de plus de 350 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), signe que l'électrode est passivée. Ce

demi-cercle disparaît dès le début du second dépôt (l'électrode est dépassivée), et les diagrammes redeviennent équivalents à celui obtenu après le premier dépôt.

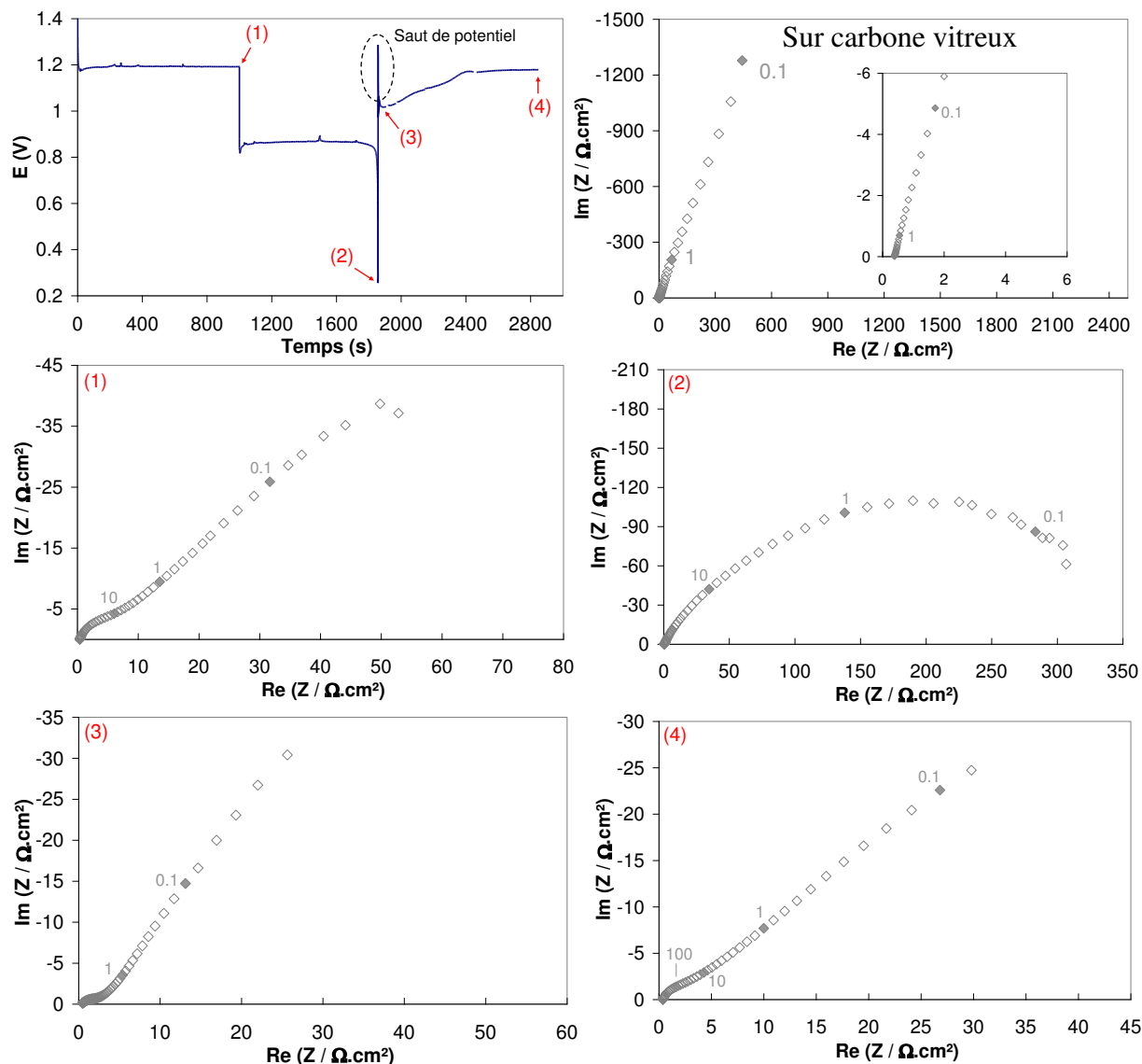


Figure III-4. Spectres d'impédance électrochimiques enregistrés en circuit ouvert après un dépôt de PbO_2 (1), dissolution de ce dépôt (2), au tout début du dépôt suivant (3) et à la fin du 2ème dépôt (4). Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M. Densité de courant : 10 mA.cm^{-2} . Valeurs indiquées : fréquence en Hz.

La formation du demi-cercle de passivation va de pair avec la chute du potentiel, comme en témoigne la figure III-5 qui présente l'évolution des spectres obtenus en circuit ouvert à différents instants de la chute finale de potentiel, toujours en électrolyte Pb^{2+} 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M. Un arc apparaît à hautes fréquences, dont le diamètre augmente au fur et à mesure de la chute de potentiel (fig. III-5(b)). Le spectre obtenu à 0,63 V (fig. III-5(c)), après

une chute du potentiel d'environ 0,2 V, est très similaire à celui obtenu en fin de dissolution sur la figure III-4, avec un arc d'environ $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ s'étendant sur l'ensemble des fréquences.

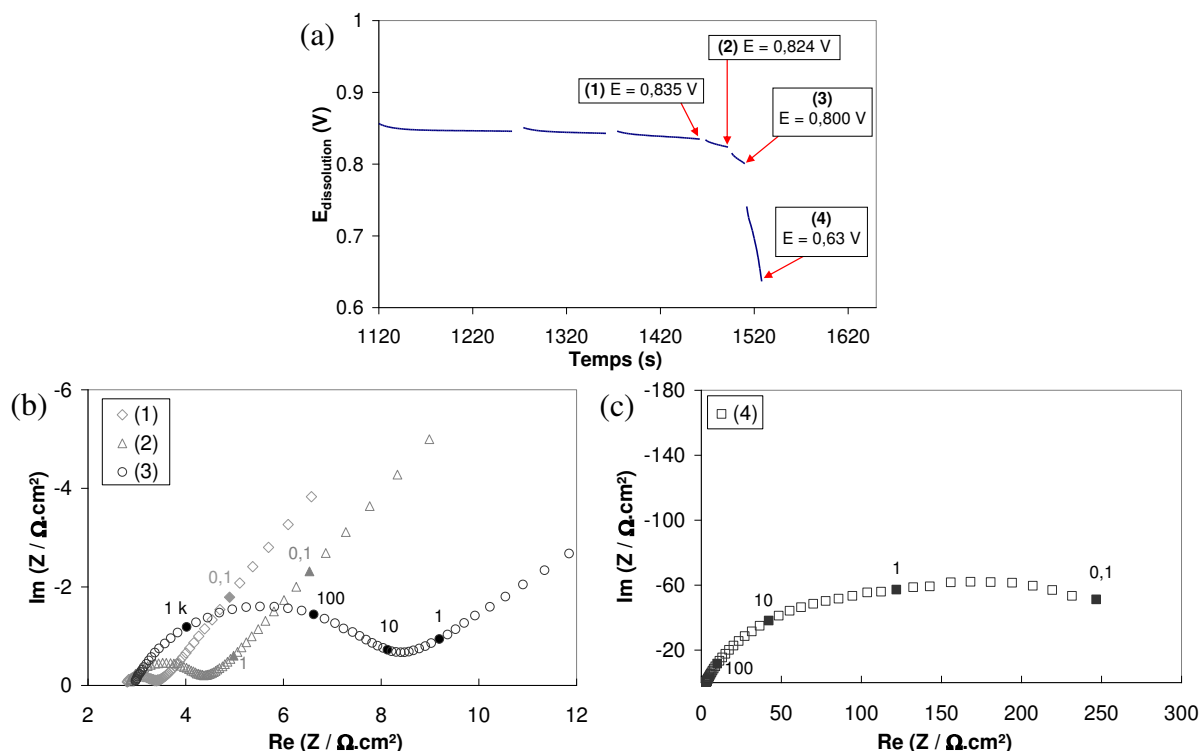


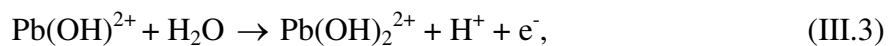
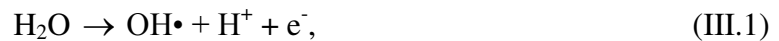
Figure III-5. (a) Potentiel de l'électrode lors de la dissolution à -10 mA/cm^2 d'une couche de PbO_2 déposée à 10 mA/cm^2 pendant 1000 s ; (b et c) spectres d'impédance électrochimiques obtenus en circuit ouvert au cours de la chute finale du potentiel. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M. Valeurs indiquées : fréquence en Hz.

Des spectres d'impédance ont également été enregistrés dans des électrolytes plus faiblement concentrés en protons. Avec 1 mol/L d'acide (0,5 mol/L de Pb^{2+}), la passivation de l'électrode n'est pas systématique : sur une vingtaine de cycles dépôt/dissolution appliqués à l'électrode à 10 mA/cm^2 , seule la moitié donne lieu à une couche résistive après l'étape de dissolution anodique. En diminuant encore la quantité de protons, par exemple avec 0,2 mol/L d'AMS (1 mol/L de Pb^{2+}), aucun cycle ne se finit par un comportement particulièrement résistif de l'électrode, les diagrammes complexes se présentant comme les spectres (1), (3) et (4) de la figure III-4. Il semble donc y avoir un lien direct entre la passivation de la couche de dioxyde de plomb en dissolution et sa mauvaise cyclabilité aux concentrations d'acide supérieure à 1 mol/L. Par ailleurs, on remarque que pour tous les cyclages menés en forte concentration d'acide, il y a présence d'un brusque saut de potentiel au tout début des phases anodiques de dépôt (indiqué en fig. III-4).

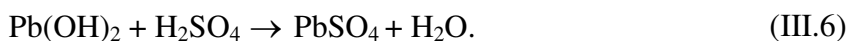
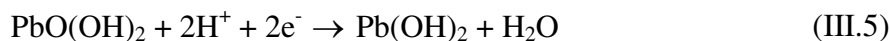
2.1.1.2. Origine probable de la passivation

Les deux formes allotropiques connues du PbO_2 (α et β) étant conductrices, la passivation doit résulter de la formation d'un composé non conducteur autre que le dioxyde de plomb. Le monoxyde de plomb (PbO) peut être également écarté d'emblée car il est soluble en milieu AMS. Le composé passivant est donc très probablement une forme non stoechiométrique d'oxyde de plomb, de type PbO_x . La conductivité des oxydes non stoechiométriques du plomb de la forme PbO_x a été, en effet, mesurée en fonction de x par Lappe [Lap62] : celle-ci chute drastiquement quand x passe de 2 à 1, le point d'inflexion se situant entre 1,4 et 1,5. Pavlov et Petkova [Pav02] ont proposé la formation de ce type de composés à stoechiométrie intermédiaire dans les électrodes positives des batteries au plomb-acide sulfurique classiques pendant la décharge. Ces derniers notent, d'ailleurs, la présence d'un brusque pic de tension au début des charges, très similaire à ce que nous observons ici, et l'attribuent à la dépassivation de l'électrode positive. Ce composé pourrait parfaitement expliquer le phénomène de passivation de l'électrode PbO_2/AMS et la présence des résidus de fin de dissolution du PbO_2 , même à faible acidité.

Les mécanismes de formation de tels composés sont évidemment complexes, et la littérature est quasiment inexistante concernant la réduction du PbO_2 en milieu aqueux. Pour tenter d'y voir un peu plus clair, nous pouvons regarder ce qui est connu des mécanismes de formation du dioxyde de plomb à partir du plomb soluble. Ceux-ci ont été proposés en milieu acide perchlorique [Vel96], acide nitrique [Vel03] et confirmés en milieu acide méthanesulfonique [Vel09] par A.B. Velichenko. Dans tous les cas, il y a formation du produit intermédiaire $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$ puis $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ par combinaison des ions Pb^{2+} avec les radicaux $\text{OH}\cdot$ issus de la décomposition de l'eau. Le composé $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ précipite ensuite en PbO_2 sur la surface de l'électrode. Le mécanisme proposé est le suivant :



En milieu acide sulfurique, il est établi de longue date [Pav87] que la réduction du PbO_2 en PbSO_4 implique la réaction électrochimique à deux électrons d'un site actif hydraté $\text{PbO}(\text{OH})_2$ avec les protons, selon le schéma suivant :



Nous voyons donc que des produits intermédiaires hydroxygénés du plomb interviennent, que ce soit en oxydation ou en réduction. L'équipe de M. Zerroual a de plus montré, en cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide conducteur protonique, qu'une couche de PbO_2 peut être réduite dans le volume en Pb(OH)_2 , par diffusion des protons dans les zones hydratées [Fit00, Zer06].

Les oxydes intermédiaires pourraient ainsi, dans notre cas, être le résultat de la réaction en phase solide (III.5) des protons avec le PbO_2 , formant des zones de Pb(OH)_2 dans lesquelles le plomb est à l'état d'oxydation II, à l'instar de PbO . La phase globale résultante serait donc un mélange entre PbO_2 et Pb(OH)_2 , qui peut s'écrire de manière hydratée $\text{PbO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Nous avons entrepris des expériences de microbalance électrochimique pour tenter de mettre en évidence cette réaction parallèle à l'état solide et préciser son rôle et ses conditions de formation. Deux cas ont été traités : les faibles ($< 1 \text{ mol/L}$) et les fortes concentrations ($> 1 \text{ mol/L}$) en protons.

2.1.2. Etude du cyclage par microbalance

Dans cette partie, la masse du dioxyde de plomb cyclé est mesurée sur des dépôts de très faibles épaisseurs (moins d'un micron), du fait de l'extrême sensibilité de la microbalance à l'état de surface. Le dépôt doit en effet être aussi compact et adhérent que possible pour entraîner le minimum d'erreur dans les mesures.

2.1.2.1. Faibles concentrations d'acide

La figure III-6 présente l'évolution de la masse mesurée à la microbalance, ainsi que du potentiel, lors du cyclage galvanostatique du dioxyde de plomb à 10 mA/cm^2 en électrolyte $\text{Pb(II)} 1 \text{ M} + \text{AMS } 0,2 \text{ M}$. Les temps de charge sont de 50 s, ce qui correspond à des dépôts d'environ $500 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$. Comme il peut être constaté, le dépôt s'accumule régulièrement à chaque cycle. Après la première décharge, il reste $100 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ de matériau sur la surface de l'électrode, soit 20 % du dépôt initial. L'accumulation est ensuite plus faible, avec une prise de masse moyenne de $20 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ par cycle.

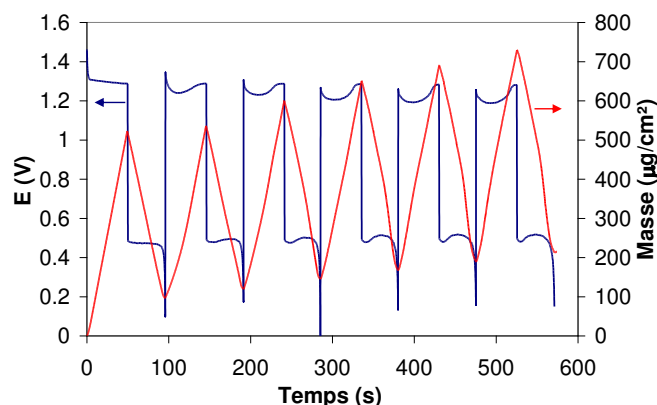


Figure III-6. Variations du potentiel et de la masse de la microbalance en cyclage galvanostatique du PbO_2 dans $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

D'autre part, l'analyse des pentes de la masse en fonction du temps révèle bien la présence d'une réaction en phase solide. La figure III-7 montre l'enregistrement de la masse en fonction du temps pour le premier cycle dépôt/dissolution suivi d'un second dépôt, toujours en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M.

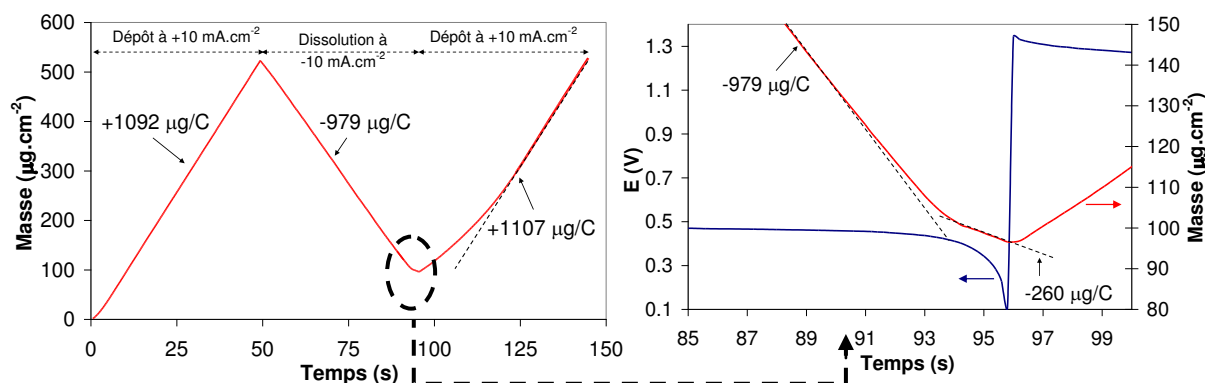


Figure III-7. Masse de dépôt mesurée à la microbalance lors des premiers cycles dépôt/dissolution du PbO_2 et détail de la variation de masse en fin de dissolution. Les valeurs de pentes indiquées sont rapportées à un coulomb de charges ($\mu\text{g/C}$). Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Lors du premier dépôt, la variation (coulométrique) de masse est de $+1092 \mu\text{g}$ par coulomb d'électrons, la valeur théorique étant de $1239 \mu\text{g/C}$ compte tenu de la masse molaire du PbO_2 ($239,2 \text{ g/mol}$) et de la stœchiométrie de la réaction. Cette différence peut s'expliquer par la présence de la réaction concurrente de création d'oxygène, qui consomme du courant sans créer de masse, ou par un décalage intrinsèque au système de mesure.

Pendant la dissolution, la masse varie moins vite ($-979 \mu\text{g/C}$) qu'au cours du dépôt. Puisqu'aucune autre réaction de dégazage n'est attendue à ce potentiel (la réduction des

protons se réalise en dessous de 0 V vs. ENH, i.e. -0,65 V vs. Ag/Ag₂SO₄), cela est le signe que les produits de réduction du PbO₂ ne sont pas tous solubles et restent sur l'électrode. En effet, si la seule réaction cathodique était la dissolution du PbO₂ en Pb²⁺, la valeur absolue de la variation de masse en réduction serait alors au moins égale à celle enregistrée en dépôt. La réaction PbO_{2(s)} → Pb²⁺_(aq) n'est donc manifestement pas le seul processus à l'œuvre, et il est hautement probable qu'il y ait formation de Pb(OH)₂ qui ne soit pas dissout.

Dans les derniers temps de la réduction, quand le potentiel chute, on observe un net ralentissement de la perte de masse de -979 à -260 µg/C, signe que la formation de ce composé est de plus en plus importante. La chute du potentiel serait donc associée à la formation quasi-exclusive d'oxydes de type PbO_x. En fin de réduction, seule 80 % de la masse initiale a été dissoute alors que plus de 95 % des charges passées en oxydation ont été utilisées en réduction. Cela signifie que plus de 10 % des charges ont conduit en réduction à la formation d'un produit solide.

La phase de dépôt suivante est, quant à elle, marquée par une plus faible augmentation de la masse en début d'oxydation, puis par une accélération de la prise de masse qui atteint finalement une pente très proche de celle associée au 1^{er} dépôt (~ 1100 µg/C). L'existence de cette inflexion dans la prise de masse peut parfaitement s'expliquer, comme le suggérait l'équipe de Pletcher, par la réoxydation en PbO₂ de ce produit de réduction non dissout. En effet, cette réaction en phase solide ne modifie que très peu la masse. Elle se ferait concomitamment au dépôt de PbO₂ à partir des ions Pb²⁺. Quand tout le PbO_x a été réoxydé, ou quand il est intégralement recouvert de PbO₂, la seule réaction possible redevient Pb²⁺_(aq) → PbO_{2(s)} et la prise de masse est à nouveau linéaire. Ceci constitue la première confirmation expérimentale de l'hypothèse de l'équipe de l'université de Southampton quant à la formation et la réoxydation de ce composé non stœchiométrique PbO_x.

La présence du PbO_x est également mise en évidence en enregistrant, en circuit ouvert, la masse d'un dépôt ayant subi une réduction partielle, comme illustré sur la figure III-8. Comme on le constate à nouveau, la variation de la masse rapportée à la quantité de charges est plus faible en dissolution qu'en dépôt, signe d'une réaction parallèle en phase solide. Il apparaît, de plus, une chute significative de masse dès l'arrêt de la réduction, quand l'électrode est laissée à l'abandon. Cette chute ralentit peu à peu avant de devenir très faible au bout de quelques minutes en circuit ouvert. Près de 70 µg/cm² sont alors éliminés de l'électrode. Aucune particule solide n'étant visible en solution, cette perte de masse n'est pas

due à un décrochement de matière de l'électrode qui, au demeurant, produirait une chute de masse bien plus abrupte. Elle est bien plus probablement liée à la dissolution progressive, par l'entremise de l'acide, du composé PbO_x formé en réduction. En milieu acide sulfurique, la dismutation du PbO_x en PbO_2 et PbO/PbSO_4 est en effet mentionnée par Pavlov [Pav93] à l'électrode positive des batteries au plomb. En milieu AMS, cette dismutation du PbO_x produirait des ions Pb^{2+} solubles (d'où la perte de masse) et aussi probablement du PbO_2 , à la manière du Pb_3O_4 (plomb rouge ou minium) qui se dismute en présence d'acide pour former $\text{Pb}^{2+} + \text{PbO}_2$ [Pav11a]. Quand tout le PbO_x présent en surface a été transformé, la perte de masse de l'électrode ralentit. Les faibles pertes résiduelles ($-0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$) sont très certainement le résultat de la réaction spontanée, mais lente, du dioxyde de plomb avec l'eau, donnant des ions Pb^{2+} et de l'oxygène.

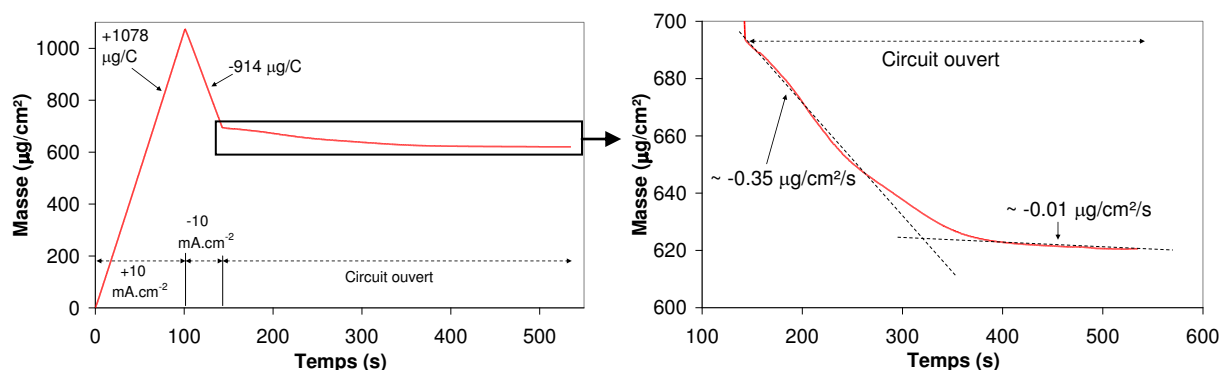


Figure III-8. Variation de masse lors d'un dépôt de PbO_2 suivi d'une réduction partielle (40 %) puis du passage de l'électrode en circuit ouvert. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Il est à noter qu'en fin de dissolution, après la chute du potentiel, la masse des résidus chute également et peut devenir nulle dans certains cas au bout de quelques centaines de secondes, comme l'illustre la figure III-9. Ceci suggère que ces résidus sont composés au moins en partie de PbO_x . Le fait qu'aucun arc de passivation n'est observé sur l'électrode aux faibles concentrations d'acide peut donc être le résultat d'une dissolution de l'oxyde non stœchiométrique pendant l'acquisition du spectre d'impédance et/ou de la présence de zones de découverte du substrat qui sont alors en contact avec l'électrolyte (voir image MEB fig. III-11(b)).

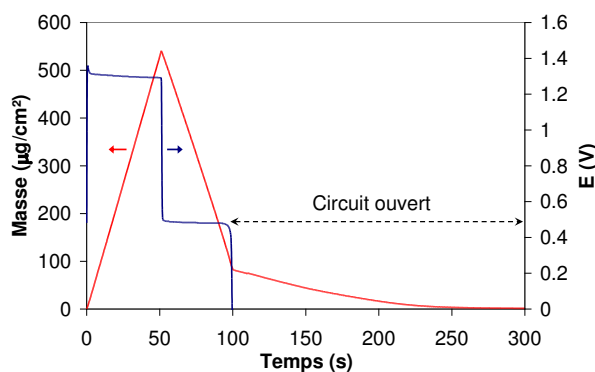


Figure III-9. Evolution de la masse lors d'un dépôt de PbO_2 suivi de sa dissolution jusqu'à la chute de potentiel et du passage de l'électrode en circuit ouvert. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA/cm}^2$.

L'effet de la densité de courant a été également testé (tableaux III-1 et III-2). A faible densité de courant (2 mA/cm^2), la variation coulométrique de masse associée à la dissolution est similaire à celle enregistrée pendant le dépôt. De plus, une très faible perte de masse est enregistrée en circuit ouvert. Ceci suppose que le PbO_x ne se forme pas, ou peu, à faible densité de courant, ou bien qu'il est dissout en même temps que le PbO_2 du fait de la présence plus importante au voisinage de l'électrode de l'acide qui est consommé à plus faible vitesse par la réaction électrochimique. De ce point de vue, la réaction (chimique) de dissolution du PbO_x serait ainsi inhibée à partir d'une certaine densité de courant (entre -2 et -10 mA.cm^{-2}) par la consommation des protons dans la réaction (électrochimique) de réduction du PbO_2 en Pb^{2+} .

Au contraire, une augmentation de la densité de courant diminue le gain coulométrique de masse en dépôt et également, quoi qu'en plus faible mesure, la perte coulométrique de masse lors de la dissolution. En passant de 10 à 40 mA/cm^2 , le gain coulométrique de masse diminue de 15% (1121 à 951 µg/C) et la perte coulométrique de 7% (-938 à -873 µg/C). Pour le dépôt, cette tendance s'explique par un courant partiel de dégazage d'oxygène plus important à plus forte densité de courant. D'autre part, une production légèrement plus importante de PbO_x pour les dissolutions menées à plus forte densité de courant est probable, du fait de la diminution de l'acide disponible. Dans le même temps, le rendement massique (fraction de matière éliminée de l'électrode après la phase de dissolution) est quant à lui légèrement en baisse.

Tableau III-1. Vitesse de dépôt et dissolution à 2 et 10 mA/cm² en électrolyte Pb(CH₃SO₃H)₂ 1 M + CH₃SO₃H 1 M.

Densité de courant (mA.cm ⁻²)	Gain de masse (µg.C ⁻¹)	Perte de masse (µg.C ⁻¹)	Perte de masse en circuit ouvert (µg.cm ⁻² .s ⁻¹)
2	1068	-1096	-0.016
10	1081	-921	-0.110

Tableau III-2. Vitesses coulométriques de dépôt et de dissolution à 2 et 10 mA/cm² en électrolyte Pb(CH₃SO₃H)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,2 M.

Densité de courant (mA.cm ⁻²)	Gain de masse (µg.C ⁻¹)	Perte de masse (µg.C ⁻¹)	Rendement massique au 1er cycle (%)
10	1121	-938	81.4
20	1014	-894	79.5
30	967	-870	77.8
40	951	-873	78.6

2.1.2.2. Fortes concentrations d'acide

Maintenant que nous avons mis en évidence cette réaction en phase solide dans des acides faiblement concentrés en protons, qu'en est-il dans des milieux plus concentrés d'acide pour lesquels le phénomène de passivation a été observé ? La figure III-10 présente la courbe de masse et de potentiel lors d'un dépôt/dissolution de PbO₂ en milieu Pb(CH₃SO₃H)₂ 1 M + CH₃SO₃H 1,5 M. La dissolution est menée jusqu'à la chute du potentiel qui se produit plus tôt qu'en faible acidité (rendement faradique de 30 %). La perte de masse se caractérise par une chute brutale en début de dissolution, qui est probablement liée à une perte de matière de l'électrode. Ensuite, la courbe s'infléchit et la perte de matière est de plus en plus lente. Ce ralentissement va de pair avec la chute du potentiel. Ceci indiquerait une formation massive de PbO_x qui viendrait alors passiver complètement l'électrode.

Pendant la phase de circuit ouvert suivant, la masse reste constante, ce qui indique que le composé résistif ne se dissout pas. Une explication plausible est la formation de la couche de passivation à l'intérieur de la couche de PbO₂. Les protons présents en grande quantité dans l'électrolyte pourraient migrer plus facilement au sein du réseau hydraté du PbO₂ et réagir dans le volume pour former une couche passivante qui s'oppose au passage des électrons, ce qui fait chuter le potentiel. Cette couche ne peut être dissoute car elle n'est pas en contact avec l'électrolyte. Le fait qu'aucune perte de masse n'est enregistrée semble signifier qu'aucun résidu de PbO_x n'est présent en surface : celui-ci a pu être dissout chimiquement au fur et à mesure de sa formation de part la présence d'acide en grande quantité au voisinage de la surface.

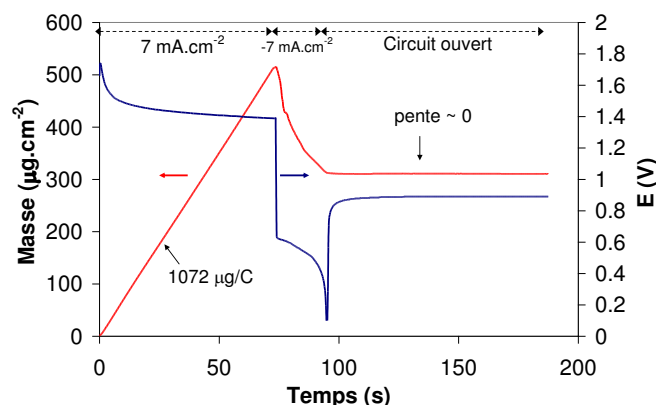


Figure III-10. Masse et potentiel mesurés en dépôt et dissolution du PbO_2 à 7 mA/cm^2 en électrolyte fortement acide : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M.

2.1.3. Morphologie du dioxyde de plomb en dissolution

Pour compléter cette étude sur les mécanismes de dissolution du dioxyde de plomb en milieu AMS, la morphologie des dépôts a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les images MEB de la figure III-11 révèlent la structure morphologique d'une couche de PbO_2 (d'une épaisseur initiale d'environ $50 \mu\text{m}$) en cours de dissolution et en fin de dissolution dans Pb^{2+} 1 M + AMS 0,2 M, sur une électrode cylindrique de graphite (diamètre 3 mm). La structure est à comparer avec celle obtenue classiquement après un dépôt (cf. chapitre I, fig. I-16 et chapitre II, fig. II-1). Alors que cette dernière est bien compacte, la morphologie de la couche est considérablement modifiée par le processus de dissolution. Nous constatons l'apparition d'une forte porosité dans le volume du matériau, menant à une structure à trois dimensions.

En fin de dissolution, les résidus se présentent sous forme d'îlots et le substrat de graphite est clairement visible. Ces résidus sont similaires à ceux observés dans la littérature sur la batterie Pb-AMS [Ple05]. La mise en évidence du composé PbO_x en fin de réduction n'a pas été possible par analyses EDX quantitative, le ratio des pics de fluorescence X de l'élément oxygène sur ceux du plomb étant proche de celui attendu pour le PbO_2 ($\sim 70\%$ d'oxygène). Ceci n'est pas surprenant car d'une part ce composé est susceptible de se dissoudre comme nous l'avons vu, et d'autre part la présence d'eau dans $\text{PbO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ peut faire que le ratio Pb:O ne soit pas modifié.

Le changement de morphologie est différent dans un électrolyte plus concentré en acide comme le montre l'image MEB de la figure III-12 qui a été prise en cours de dissolution en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2 M. On constate l'apparition de lamelles

verticales séparées par des canaux et des craquelures, conduisant à une structure en « feuillets ».

Dans les deux cas, la dissolution du PbO_2 se fait donc verticalement et non « couche par couche » comme pour la plupart des métaux. Ce phénomène est semblable à de la piquuration et est tout à fait compatible avec la formation de PbO_x non conducteur : celui-ci bloque en différents points le processus de dissolution qui se produit alors en volume. Par ailleurs, la formation de ces structures morphologiques moins cohérentes est à même d'expliquer le décrochement du PbO_2 pendant le cyclage.

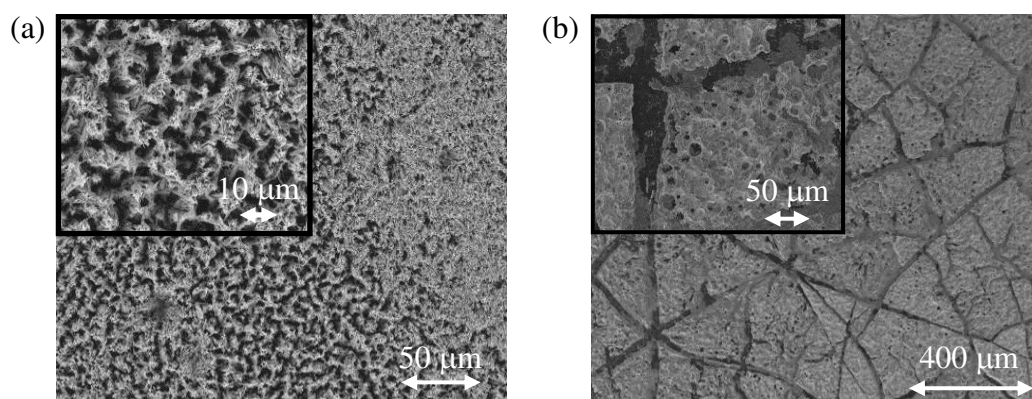


Figure III-11. Images MEB du dioxyde de plomb en dissolution en milieu faiblement acide : (a) dissolution de 50 %, (b) fin de dissolution. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M.

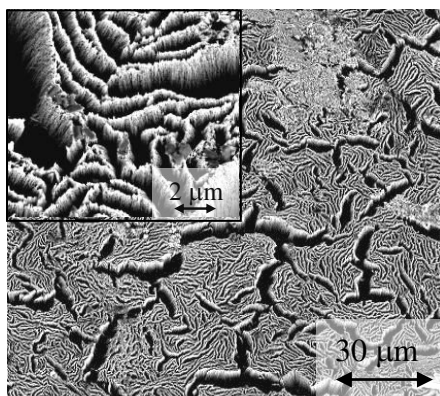


Figure III-12. Image MEB du dioxyde de plomb dissous à 50 % en milieu fortement acide : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 2 M.

2.1.4. Résumé des mécanismes

La figure III-13 présente schématiquement les mécanismes électrochimiques que nous proposons pour le cyclage du dioxyde de plomb en milieu AMS, sous agitation, pour deux concentrations en acide : l'une faible ($< 1 \text{ M}$), l'autre forte ($> 1 \text{ M}$).

Lors du premier dépôt, les réactions se produisant à la surface de l'électrode sont l'oxydation des ions Pb^{2+} en PbO_2 avec éventuellement la réaction parasite de dégagement d'oxygène par oxydation de l'eau. Nous avons vu que cette dernière était plus importante en fraction de courant consommé quand la densité de courant appliquée à l'électrode augmente.

Aux faibles concentrations de protons, l'apparition du composé non stœchiométrique PbO_x (noté $\text{PbO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ car possiblement hydraté) se ferait principalement en surface de la couche de PbO_2 pendant sa réduction en ions Pb^{2+} . En fin de dissolution, la couche qui subsiste sur l'électrode doit être un mélange inactif de PbO_2 et de PbO_x . Lors de la réoxydation de la couche, du nouveau dioxyde de plomb se forme à partir des ions Pb^{2+} à l'endroit du matériau résiduel, en même temps que la réoxydation d'une partie du PbO_x en PbO_2 . Une partie du PbO_x formé lors de la réduction se retrouve piégée dans la nouvelle couche formée, et le matériau s'accumule à chaque cycle.

A l'inverse, quand une grande quantité de protons se trouve dans l'électrolyte, ceux-ci pourraient migrer au sein du réseau de dioxyde de plomb conduisant à la formation d'une grande quantité de PbO_x résistif à l'intérieur de la couche, ce qui passive l'électrode et bloque la dissolution de la couche. Lors de la réoxydation suivante, la couche se dépassive par réoxydation d'une partie du PbO_x et le dépôt suivant peut se produire. Cependant une grande quantité de PbO_x reste piégé au sein du matériau. Le phénomène de passivation se produit alors de plus en plus tôt lors des dissolutions suivantes et au final le cyclage devient impossible.

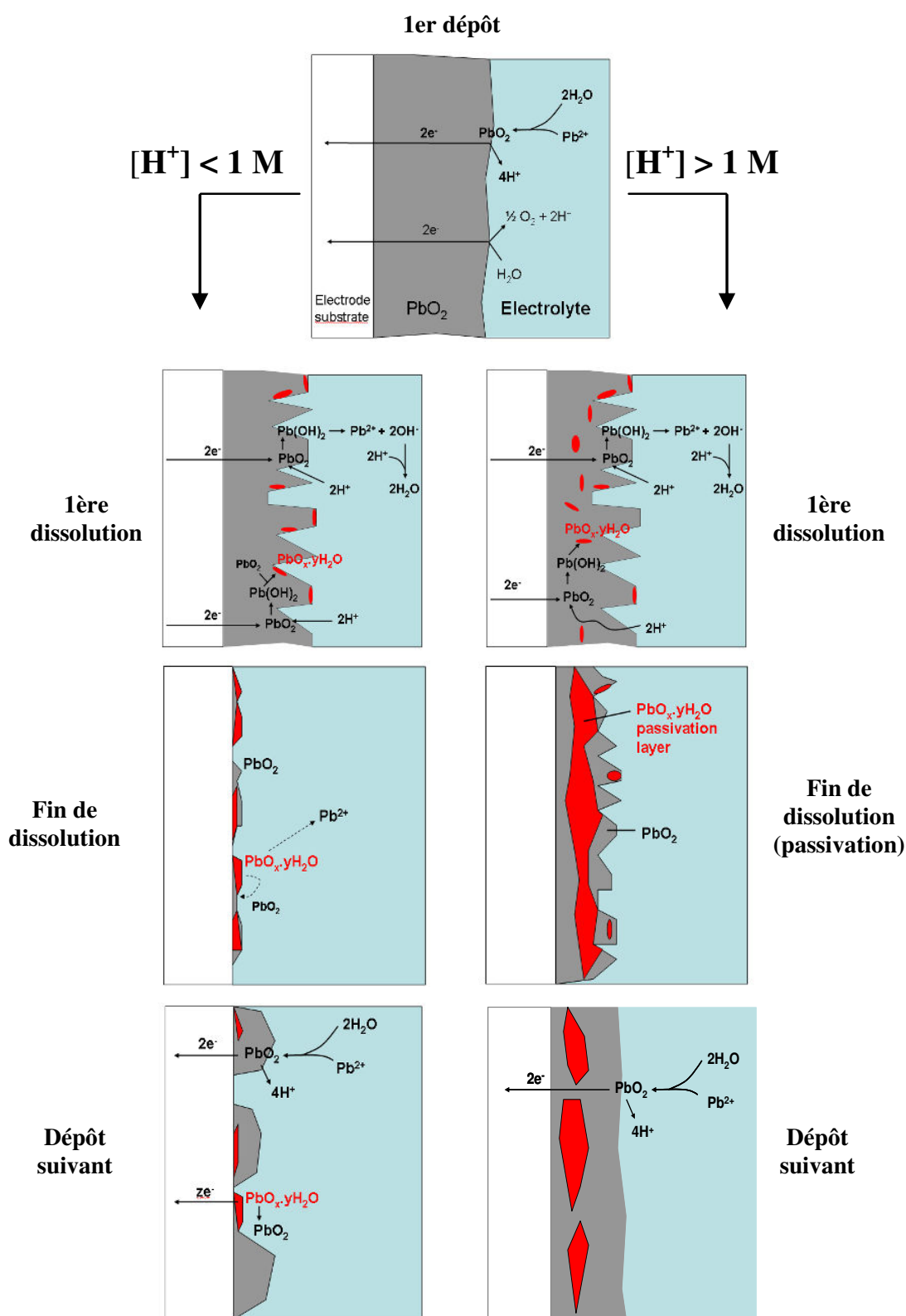


Figure III-13. Résumé des mécanismes de dissolution proposés pour le dioxyde de plomb dans le cas d'électrolytes faiblement acides ($< 1\text{ mol/L}$) et fortement acides ($> 1\text{ mol/L}$).

2.2. Interprétation morphologique des profils de potentiel

Comme évoqué au premier chapitre, la faible tension caractérisant le début des recharges des batteries Pb-AMS a été interprétée dans la littérature par la réoxydation cinétiquement favorable du composé résiduel présent en fin de décharge sur l'électrode positive ; le plateau de tension suivant serait quant à lui le résultat de la réaction de dépôt « classique » du PbO_2 à partir des ions Pb^{2+} . Or, une étude approfondie des courbes de microbalance obtenues au paragraphe précédent semble indiquer que cette interprétation n'est pas entièrement exacte. Le profil de potentiel de l'électrode positive semblerait plutôt associé à une évolution de surface spécifique de la couche de dioxyde de plomb qui modifierait la polarisation de l'électrode.

Nous exposons, dans un premier temps, les raisons qui nous ont amenés à remettre en cause l'interprétation de la littérature, puis nous tentons d'expliquer, au moyen d'images MEB, de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et de différentes réponses en potentiel, en quoi une origine morphologique nous semble plus juste.

2.2.1. Considérations massiques

La figure III-14 reprend les mesures de masse et de potentiel enregistrées à la microbalance lors d'un cyclage à 10 mA.cm^{-2} du PbO_2 en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M avec un focus sur le deuxième dépôt. Les variations de masses sont similaires à celles présentées en figure III-7.

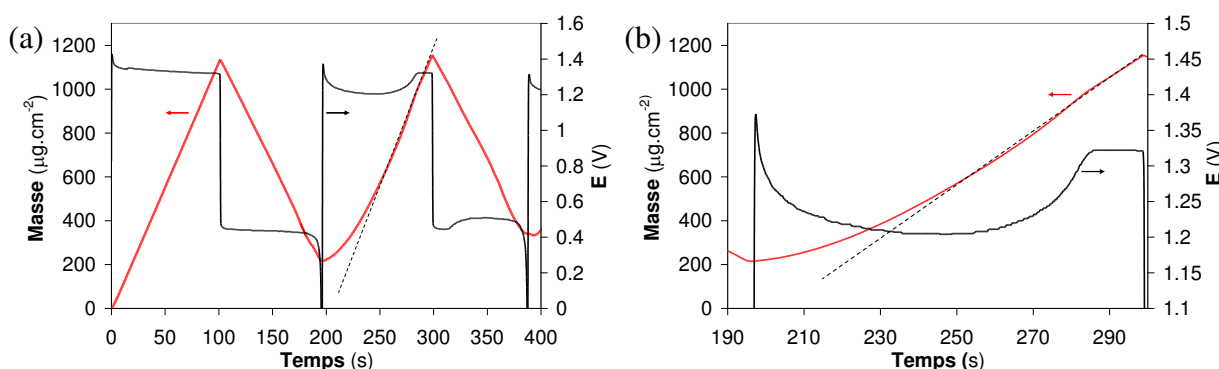


Figure III-14. (a) Evolution de la masse et du potentiel à la microbalance lors des premiers cycles de dépôt-dissolution du PbO_2 et (b) focus sur le 2ème dépôt. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : 10 mA.cm^{-2} .

En observant la prise de masse pendant le second dépôt (fig. III-14(b)), il peut être constaté, d'une part, que la première partie de la réoxydation est certes marquée par une variation plus faible de la masse, mais que cette variation n'est pas assez faible pour être uniquement due à la réaction $\text{PbO}_x \rightarrow \text{PbO}_2$. Si $x = 1$ et étant donnés les rapports de masses oxygène/dioxyde de plomb, celle-ci produirait un gain de masse de moins de 7 % de celle observée pour la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$, ce qui n'est clairement pas le cas. Le début de réoxydation est donc associé aux deux réactions $\text{PbO}_x \rightarrow \text{PbO}_2$ et $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$.

D'autre part, l'hypothèse d'une variation de potentiel liée exclusivement à cette espèce PbO_x peut être écartée par deux observations. La première est que pendant la période de plus faible prise de masse (de 197 s à ~250 s), la pente masse vs. temps ne fait qu'augmenter, impliquant que la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ devient de plus en plus importante par rapport à la réaction $\text{PbO}_x \rightarrow \text{PbO}_2$, alors que dans le même temps le potentiel diminue. Cette diminution de potentiel ne peut être expliquée si la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ est cinétiquement plus lente que la réaction $\text{PbO}_x \rightarrow \text{PbO}_2$. Si tel était le cas, le potentiel devrait, au contraire, augmenter car il y aurait de plus en plus de surtensions associées à la réaction grandissante $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$. La deuxième observation est que la pente de la masse recouvre une valeur constante associée à la réaction exclusive $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ au bout d'une cinquantaine de secondes (au temps $t \sim 250$ s) alors que le potentiel n'atteint son plateau qu'au bout de 90 secondes (à $t = 286$ s). Autrement dit, l'apparition du plateau de potentiel n'est pas liée à un changement de réaction puisque la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ est la seule à se produire à partir de $t = 250$ s. Expliquer dans ces conditions la période de faible potentiel par la réoxydation de PbO_x devient caduque.

C'est à partir de ces constatations que l'hypothèse d'une modification morphologique a été faite. En effet, si la surface spécifique de la couche est modifiée significativement pendant les phases de dépôt, cela pourrait affecter les densités de courant locales et donc le potentiel.

2.2.2. Mise en évidence d'une évolution morphologique du second dépôt

2.2.2.1. Analyses MEB

Des caractérisations MEB du dioxyde de plomb ont été menées à différents temps pendant le dépôt succédant une première dissolution. Le protocole est le suivant :

- une couche de PbO_2 d'environ 30 μm d'épaisseur est déposée en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M sur quatre cylindres de graphite (diamètre 3 mm, longueur ~ 1 cm) par application d'un courant anodique de 10 mA.cm^{-2} pendant 2500 s,

- cette couche est dissoute par un courant cathodique de -10 mA.cm^{-2} jusqu'à la chute du potentiel,
- chaque électrode se voit ensuite imposer un nouveau courant anodique de 10 mA/cm^2 , pour redéposer du dioxyde de plomb, pendant un temps particulier : électrode (A) : 337 s, électrode (B) : 905 s, électrode (C) : 1835 s et électrode (D) : 2048 s,
- la surface des électrodes est ensuite rincée et la morphologie analysée au MEB.

Les profils en tensions enregistrés pendant le second dépôt pour chaque électrode sont donnés figure III-15, avec la réponse complète en tension de l'électrode ayant subi le second dépôt le plus long. Les réponses en potentiel des quatre échantillons sont bien reproductibles ce qui suggère que l'état des électrodes est similaire pour un même temps. Le potentiel atteint un minimum E_{\min} peu après de début du second dépôt, et le potentiel final E_{final} atteint avant l'analyse MEB est croissant en allant de l'électrode (A) à l'électrode (D). Le potentiel des électrodes (A) et (B) se situe dans la zone « creuse », celui de l'électrode (C) se situe pendant la croissance vers le plateau et celui de l'électrode (D) au plateau.

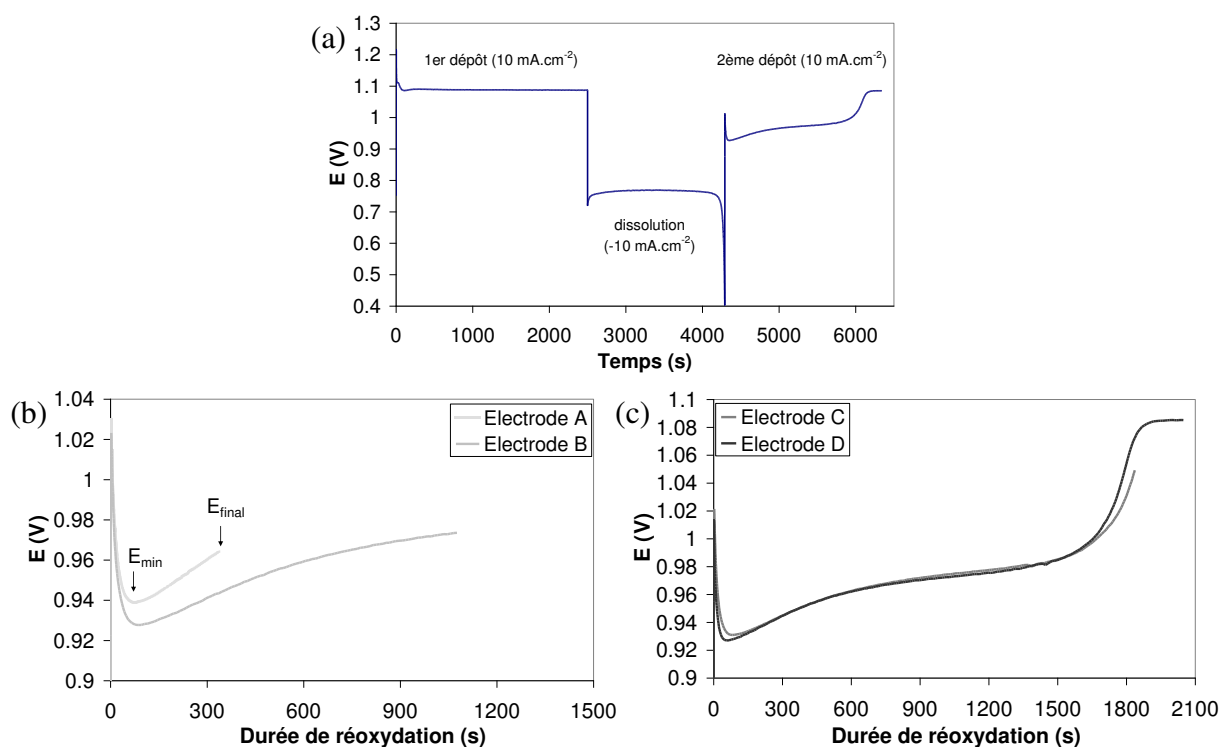


Figure III-15. (a) Réponse en potentiel du cycle complet dépôt-dissolution-dépôt appliqué à l'électrode D ; (b) et (c) réponse en potentiel du second dépôt pour chacune des électrodes (A), (B), (C) et (D). Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M. Densité de courant : 10 mA.cm^{-2} .

Les images MEB correspondant à chaque temps de dépôt sont présentées figure III-16. L'échantillon (A), dont la réoxydation est la plus courte (337 s), présente une forte porosité avec une structure à trois dimensions en aiguilles. Avec un temps de dépôt de 905 s, l'échantillon (B) a une morphologie légèrement différente avec des cristallites plus régulières, à angles droits, formant des sortes de pavés. Sa porosité apparaît plus faible que celle de l'échantillon (A), avec des espaces vides moins marqués entre les cristallites. En augmentant encore le temps de dépôt, une diminution importante de la porosité apparaît clairement. Les surfaces des électrodes (C) et (D) sont beaucoup plus lisses que les précédentes, et la structure se rapproche d'une structure à deux dimensions. La surface en (D) ne présente plus de cavités, les espaces vides ayant été comblés ou recouvert par le dioxyde de plomb ; sa morphologie est comparable à celle obtenue après un premier dépôt.

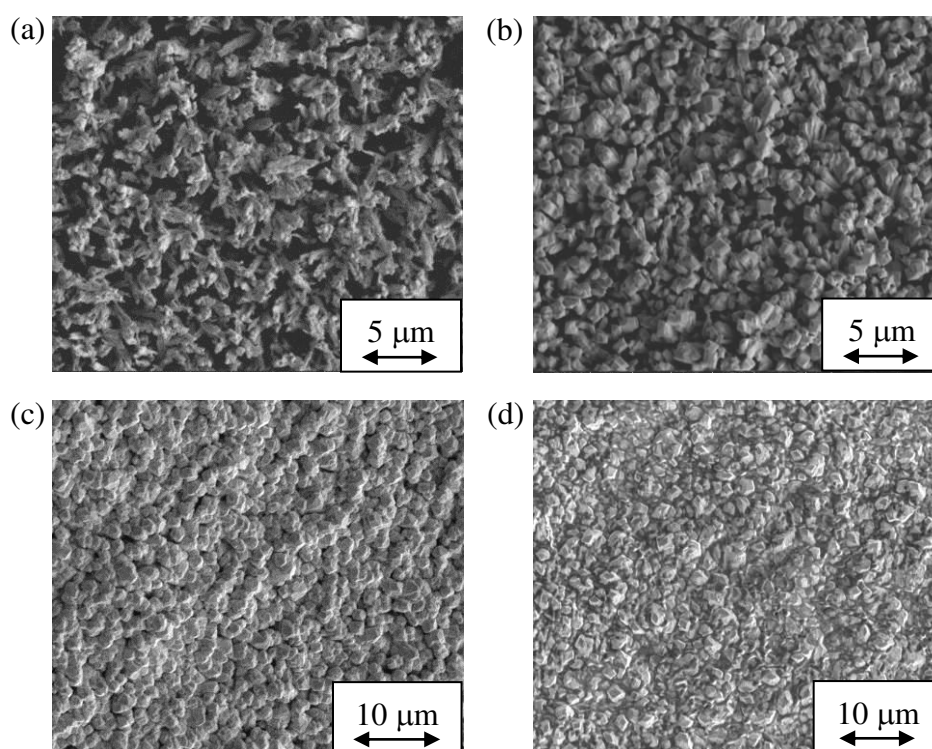


Figure III-16. Images MEB montrant l'évolution morphologique du dioxyde de plomb pendant la phase du second dépôt : (a) électrode (A), (b) électrode (B), (c) électrode (C) et (d) électrode (D).

La morphologie du dioxyde de plomb est donc fortement affectée au cours du second dépôt. Elle passe d'une structure fortement poreuse, susceptible de présenter une grande surface spécifique, à une structure plus compacte et moins poreuse (bien qu'encore granulaire) pour laquelle la surface spécifique doit être plus faible. Il est intéressant de

constater que la plus forte différence de porosité se situerait entre l'électrode (B) et (C), précisément les électrodes qui ont des valeurs de E_{final} les plus éloignées.

2.2.2.2. Caractérisation en spectroscopie d'impédance

Pour compléter l'analyse morphologique MEB et pour quantifier la variation de surface spécifique de la couche, des analyses de spectroscopie d'impédance ont été menées. L'objectif est d'estimer l'évolution de la capacité de double couche du matériau, puisque celle-ci est un bon indicateur de surface spécifique. Une surface plane présente en effet une capacité de double couche minimum, alors qu'une surface poreuse à forte surface spécifique présentera, pour le même matériau, une capacité plus importante.

Les spectres ont été enregistrés à différents moments du cyclage effectué à 10 mA/cm² sur les électrodes à disque tournant de carbone vitreux, en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M. Les mesures sont faites en circuit ouvert, après stabilisation du potentiel, avec une tension d'excitation de 5 mV. Trois séries de mesures de spectres ont été menées, correspondant chacune à une étape du cyclage :

- une première série de cinq spectres lors d'un premier dépôt de PbO_2 sur électrode vierge pendant 1000 s,
- une seconde de six spectres pendant la dissolution à -10 mA/cm² d'une couche déposée pendant 500 s,
- une troisième de sept spectres pendant le second dépôt succédant la dissolution d'une couche déposée pendant 1000 s.

Les spectres sont ensuite analysés par un circuit équivalent de type Randle (cf. fig. III-17), comprenant la résistance de d'électrolyte R_{el} , une capacité de double couche représentée par un élément CPE (CPE_{dl}), une résistance de transfert de charge R_{ct} en série avec un CPE (CPE_{diff}) associé à la diffusion aux basses fréquences. Le choix d'un CPE plutôt que d'un élément de Warburg pour la diffusion laisse un degré de liberté supplémentaire à travers le coefficient n . Pour une diffusion idéale, $n = 0,5$ avec une pente basse fréquence de 45° dans le plan complexe. La capacité réelle de double couche (C_{dl}) est obtenue par l'équation (II.11) présentée au chapitre II.

Un exemple de spectre obtenu pour un dépôt de PbO_2 sur électrode vierge est donné en figure III-17 avec le circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des paramètres. Il s'agit d'un spectre classique comprenant, à haute fréquence, un début de demi-cercle qui peut être

attribué au transfert de charge de la réaction $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbO}_2$ suivie d'une pente de diffusion à 45° vers les basses fréquences. Tous les autres spectres obtenus présentent globalement ce même profil, avec plus ou moins de déformation.

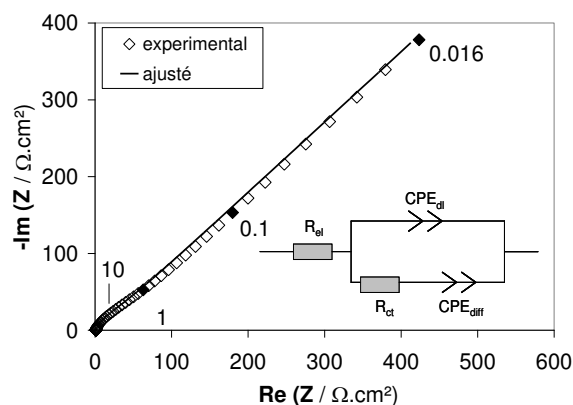


Figure III-17. Spectre d'impédance obtenu après dépôt de PbO_2 sur électrode vierge de carbone vitreux et circuit de Randle modifié pour l'ajustement. Dépôt de 400 s à 10 mA/cm^2 . Valeurs indiquées : fréquences en Hz.

Les paramètres ajustés de tous les spectres enregistrés en dépôt, dissolution et second dépôt sont présentés au tableau III-3. A l'instar des analyses spectroscopiques du chapitre III, toutes les valeurs n'ont pas pu être déterminées de manière précise. Seules sont données celles associées à une erreur renvoyée par Zview de 10 %, ou moins. En particulier, les valeurs de résistance de transfert de charge R_{ct} sont difficiles à extraire des spectres en dissolution et au début du second dépôt quand on utilise le circuit de Randle entier. Des ajustements à hautes fréquences ont donc été réalisés avec un simple circuit CPE_{dl}/R_{ct} . Dans certains cas (dissolution), l'injection ces deux derniers paramètres dans le circuit de Randle permet de retrouver les paramètres de diffusion. Dans d'autres cas (début du second dépôt), seul les paramètres de CPE_{dl} peuvent être ajustés avec confiance. Ces difficultés sont liées au fait que les demi-cercles de transfert de charge sont assez peu déconvolués de la diffusion comme on le voit en figure III-17. Dans ces conditions, extraire un paramètre de résistance sur l'axe réel (abscisse) est difficile alors que la capacité, qui est obtenue sur l'axe imaginaire (ordonnée), peut être connue avec plus de précision.

Tableau III-3. Paramètres extraits de l'ajustement des spectres d'impédance obtenus en cours de dépôt, de dissolution et de second dépôt du PbO_2 sur électrode de carbone vitreux, à 10 mA/cm^2 et en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M. Circuit équivalent : circuit de Randle ou simple circuit $\text{CPE}_{\text{dl}}//\text{R}_{\text{ct}}$.

Temps (s)	R_{el} ($\Omega.\text{cm}^2$)	T_{dl} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$)	n_{dl}	C_{dl} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)	T_{diff} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$)	n_{diff}
(a) 1 ^{er} dépôt							
200	0.987	0.655	0.83	0.351	16.1	5.2	0.46
400	0.946	0.778	0.82	0.484	31.2	5.1	0.47
600	0.928	0.777	0.82	0.483	32.3	4.7	0.46
800	0.944	0.712	0.83	0.440	30.6	4.9	0.47
1000	0.967	0.698	0.84	0.457	31.9	5.5	0.46
(b) dissolution*							
11	1.57	1.72	0.73	0.93	28.1	5.9	0.44
76	1.49	2.25	0.72	1.22	24.7	5.9	0.44
172	1.52	2.80	0.71	1.66	26.4	5.9	0.43
319	1.56	3.90	0.70	2.41	22.5	7.2	0.43
387	1.48	5.14	0.71	4.14	56.8	4.3	0.58
404	1.48	0.707	0.90	0.791	712	1.7	0.41
© 2 nd dépôt**							
13	1.88	69.1	0.62	-	-	-	-
235	1.62	161.5	0.69	-	-	-	-
548	1.61	32.4	0.58	-	7.64	-	-
627	1.61	1.91	0.77	1.06	31.8	-	-
693	1.56	0.887	0.80	0.44	16.2	7.3	0.44
1003	1.61	0.529	0.82	0.268	16.9	6.6	0.42
1136	1.60	0.62	0.83	0.497	15.4	6.7	0.39

* après un dépôt de 500 s à 10 mA/cm^2 .

** après la dissolution d'un dépôt de 1000s à 10 mA/cm^2

Les valeurs de R_{el} sont dans la gamme 0,9-1,9 $\Omega.\text{cm}^2$. Elles dépendent de la conductivité de l'électrolyte et de la position de l'électrode de travail par rapport à la référence. Il n'est donc pas anormal qu'elles varient d'une expérience à l'autre. Les résistances de transfert de charge sont, pour la plupart, dans la gamme 15-30 $\Omega.\text{cm}^2$. Une déviation vers une très forte valeur est observée en fin de dissolution (~ 700 $\Omega.\text{cm}^2$). Ceci peut être relié à l'inactivation de l'électrode par la présence des résidus inertes. Les paramètres de diffusion sont stables avec des valeurs de n_{diff} proches de 0,5 comme pour une diffusion idéale de Warburg.

Le paramètre qui nous intéresse le plus ici est la valeur de la capacité de double couche. Pendant le premier dépôt, celle-ci reste stable, avec une moyenne de 0,443 mF/cm^2 . La morphologie de dioxyde de plomb n'est en effet pas modifiée en cours de formation. La

figure III-18(a) montre l'évolution de la capacité de double couche pendant la phase de dissolution. Celle-ci augmente progressivement pour atteindre une valeur dix fois supérieure à celle enregistrée pour la couche intacte. En toute fin de dissolution, la capacité s'écroule. Cette tendance à une plus grande capacité est compatible avec la création de porosité observée sur la figure III-11. Cette porosité crée, en effet, une surface de contact plus importante avec l'électrolyte. La chute de capacité en fin de dissolution est également compatible avec la morphologie assez plane des résidus observés en figure III-11.

La figure III-18(b) présente, quant à elle, l'évolution du paramètre T_{dl} associé au CPE de double couche pendant le second dépôt. Les valeurs de capacité réelle C_{dl} n'ont en effet pas pu être calculées avec confiance en début de période, du fait des valeurs trop faibles du paramètre n_{dl} (voir discussion au chapitre II, § 2.2.3.2). Cependant, les valeurs de T_{dl} suggèrent que la capacité de double couche augmente drastiquement en début de période (facteur 100 avec le premier dépôt), atteint un maximum et chute brutalement jusqu'à se stabiliser entre 0,5 et 0,9 mF.cm⁻².sⁿ⁻¹. A ce stade, la capacité C_{dl} peut être calculée avec confiance et apparaît comparable à celle enregistrée lors du premier dépôt (~ 0,5 mF.cm⁻²). Il est intéressant de noter que l'évolution de T_{dl} est globalement opposée à celle du potentiel : T_{dl} est maximal quand le potentiel est au plus bas et la chute de T_{dl} puis sa stabilisation sont en phase avec l'augmentation du potentiel jusqu'à son plateau. Ceci est en très bon accord avec les observations MEB de la figure III-16, à savoir qu'il y a apparition d'une forte porosité associée à une surface spécifique élevée en début de second dépôt, et que cette porosité disparaît progressivement jusqu'à recouvrement d'une structure compacte à faible surface spécifique, semblable à celle observée sur un dépôt frais. L'augmentation de n_{dl} enregistrée vers la fin du second dépôt est d'ailleurs tout à fait compatible avec une diminution de la porosité.

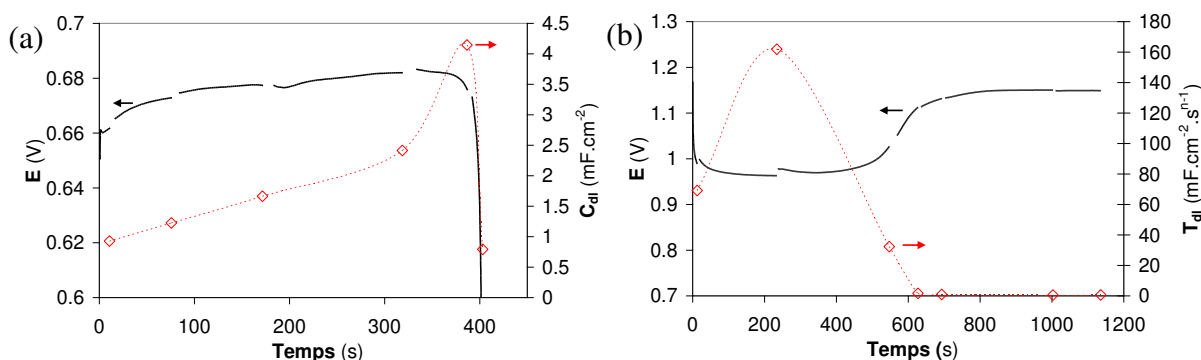


Figure III-18. (a) Evolution de la capacité de double couche en dissolution ; (b) évolution du paramètre T_{dl} du CPE de double couche pendant le second dépôt. Densité de courant : 10 mA/cm². Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M.

2.2.2.3. Relation probable potentiel/surface spécifique

A partir de ces observations, nous pouvons étayer l'hypothèse d'une dépendance directe entre le potentiel du second cycle et l'évolution de la morphologie du dioxyde de plomb. En effet, la création d'une surface tridimensionnelle à forte surface spécifique est susceptible de diminuer localement la densité de courant. Or une diminution de densité de courant se traduit nécessairement par une diminution des surtensions d'activation du processus faradique à l'œuvre.

Lors de la première phase de dépôt du PbO₂ sur électrode vierge, la surface spécifique de la couche est stable donc la densité de courant locale et le potentiel aussi. En dissolution, la surface développée augmente légèrement et cela semble se traduire par une diminution des surtensions (le potentiel de dissolution augmente sensiblement). Au dépôt suivant, la grande surface spécifique créée induirait une diminution drastique de la densité de courant locale et des surtensions associées. Le potentiel est donc très bas et réaugmente à mesure que la couche redevient compacte. En fin de dépôt, il n'y a plus d'évolution de surface spécifique et le potentiel redevient stable.

Il est à noter que le potentiel d'électrode est nettement moins affecté en dissolution. Cela peut être le résultat de la plus faible variation mesurée de surface spécifique, mais aussi d'une cinétique de réaction plus rapide pour la dissolution du PbO₂ que pour sa formation. Ce dernier point est traité dans les deux parties suivantes.

2.2.3. Cyclage du PbO₂ en dissolutions courtes

Des informations supplémentaires, concernant l'évolution de la porosité du dioxyde de plomb, ont pu être obtenues des réponses en potentiel d'électrodes soumises à un cyclage galvanostatique comprenant des phases de dissolution plus courtes que les phases de dépôt.

Le protocole est le suivant : sept cycles, comprenant chacun une phase de dépôt de 200 s à 30 mA/cm² suivie d'une dissolution de 50 s à -30 mA/cm², sont appliqués à l'électrode à disque tournant (500 tr/min). La couche ainsi formée est finalement dissoute, à -30 mA/cm², jusqu'à chute du potentiel. Ce protocole a été testé dans trois électrolytes contenant tous 1 M de Pb(II) et se différenciant par leur teneur en acide : (a) AMS 0,25 M, (b) AMS 0,50 M, (c) AMS 0,75 M.

Les réponses en tension obtenues dans les trois électrolytes sont données figure III-19 avec le profil de courant appliqué à l'électrode. Pendant le cyclage (entre 0 et 1700 s), les périodes anodiques de dépôt sont caractérisées, comme pour le cyclage à dissolution totale, par deux régimes de potentiel. La phase à faible potentiel dure environ 45 s et est suivie par une augmentation rapide du potentiel vers le plateau. Les profils de potentiel sont similaires pour les trois électrolytes, mis à part des potentiels de dissolution légèrement plus élevés quand l'acidité augmente. La phase de dissolution finale du matériau accumulé (entre 1700 s et la chute du potentiel) fait apparaître, de manière surprenante, des sauts réguliers de potentiel dont l'amplitude est atténuée quand l'acidité de l'électrolyte augmente.

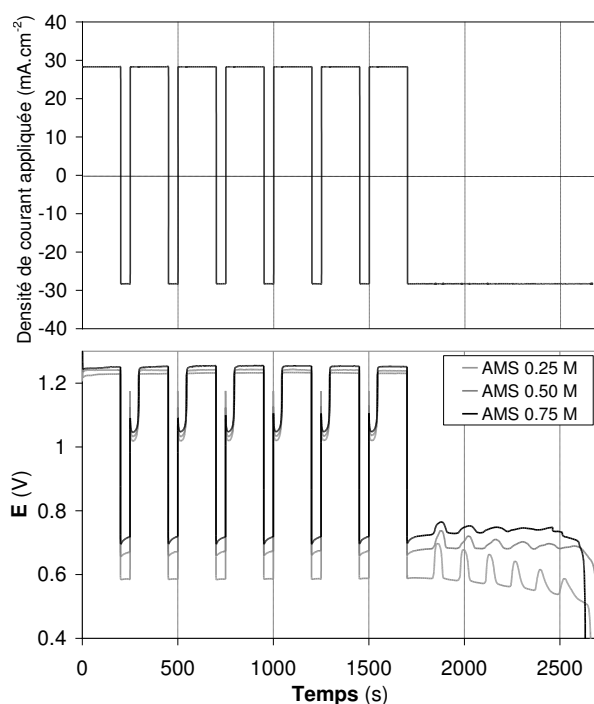


Figure III-19. Réponse en potentiel de l'électrode à disque tournant (500 tr/min) soumise à sept cycles « dépôt de 200 s/dissolution de 50 s » suivie d'une dissolution complète dans trois électrolytes à différentes acidités : 0,25, 0,5 et 0,75 mol/L (1 mol/L de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$). Densité de courant : 30 mA/cm².

Ces sauts sont régulièrement espacés à intervalles de 140 s, ce qui correspond à la durée effective des phases de dépôt (200 s de dépôt – 50 de dissolution = 150 s de dépôt effectif). Chaque saut semble ainsi associé à un cycle. Des considérations coulométriques indiquent clairement que ces sauts correspondent aux périodes de dépôt à bas potentiel ou « creux de potentiel ». Par exemple, le premier saut apparaît environ 140 secondes après le début de la dissolution finale et ce temps correspond pratiquement à la durée du plateau de potentiel lors du dépôt précédent. De plus, pour les électrolytes (a) et (b) les moins concentrés en acide et pour lesquels ils sont les mieux marqués, on compte autant de sauts lors de la dissolution finale que de phases de dépôt associées à un creux de potentiel, soit six.

Ces augmentations brutales du potentiel de dissolution peuvent se comprendre si l'on considère que la porosité créée lors des périodes creuses de potentiel des dépôts précédents reste piégée dans la couche. En effet, lors des phases de dépôt, le passage de la structure poreuse à la structure compacte pourrait procéder non pas par remplissage régulier des pores, mais par formation rapide d'une couche horizontale de dioxyde de plomb. Il se formerait ainsi un « couvercle » de matière piégeant la morphologie poreuse sous-jacente. Ceci est, du reste, en accord avec l'augmentation très rapide (quelques secondes) de la polarisation de

l'électrode vers le plateau comme on l'observe sur la figure III-19. Le cyclage à faible dissolution crée ainsi une accumulation de matière avec alternance de couches poreuses et de couches compactes. Lors de la dissolution d'un tel empilement, la polarisation de l'électrode est fonction de la structure en contact avec l'électrolyte. Les phases compactes du dioxyde de plomb sont associées à une plus forte densité de courant et une plus forte surtension : c'est le cas au début de la dissolution. Lorsque les phases poreuses sont libérées, les densités de courants locales diminuent en même temps que les surtensions et cela se traduit par un saut de potentiel vers des valeurs plus élevées. Celui-ci dure le temps de dissoudre la structure poreuse, puis le potentiel retombe jusqu'à l'apparition de la couche poreuse suivante, etc. Une représentation schématique de l'empilement créé est donnée figure III-20 avec les potentiels d'électrode associés à la croissance de l'empilement et à sa dissolution.

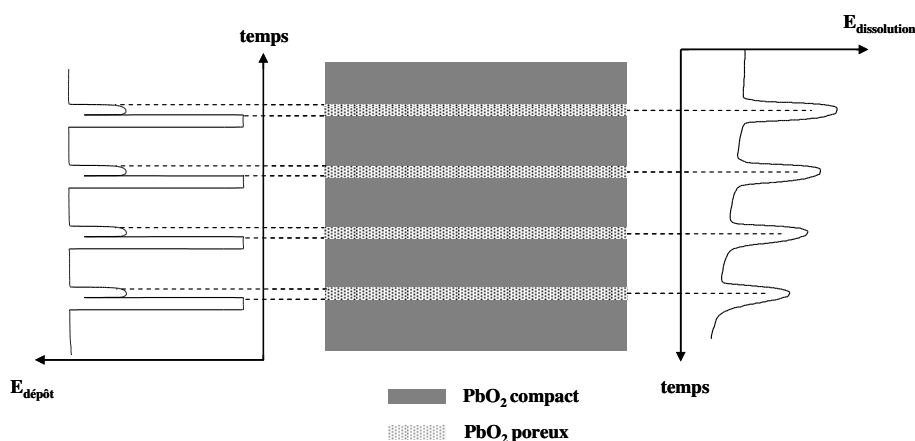


Figure III-20. Représentation schématique de l'alternance de couches compactes et poreuses créée par le cyclage à dissolutions courtes de la fig. III-19, avec les potentiels correspondant à la formation (à gauche) et à la dissolution (à droite) de cet empilement.

L'amplitude des sauts de potentiels est, comme nous l'avions mentionné, fonction de l'acidité. En électrolyte faiblement acide (à 0,25 mol/L), celle-ci est maximale : le premier saut est de 105 mV. Ce même saut voit son amplitude diminuer à 55 mV et 38 mV à des concentrations respectives d'acide de 0,5 et 0,75 mol/L. Ce phénomène est à mettre en relation avec la dépendance significative de la cinétique de dissolution du dioxyde de plomb à la concentration d'acide.

La figure III-21 rapporte, en effet, les courbes courant vs. surtensions enregistrées à l'état stationnaire pour le dépôt (courant positif) et la dissolution (courant négatif) du PbO_2 sur l'électrode à disque tournant. Celle-ci est soumise à une forte vitesse de rotation

(2000 tr/min) pour s'affranchir des effets de diffusion des espèces. L'origine des surtensions est prise au potentiel de circuit ouvert de l'électrode. Alors que les surtensions d'activation associées à la formation du PbO_2 sont similaires pour les trois électrolytes, celles associées à la dissolution sont diminuées significativement quand la concentration d'acide augmente. Sur la figure III-19, les creux de potentiel en début de dépôt ont une amplitude similaire pour les trois électrolytes. Cette observation suggère, selon l'hypothèse d'une origine morphologique, que la surface spécifique créée pendant ces périodes est semblable, puisque la cinétique de la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ est inchangée avec la concentration d'acide. Quand les phases poreuses sont découvertes lors de la dissolution de l'empilement, la diminution de densité de courant locale est donc identique d'un électrolyte à l'autre. La diminution de l'amplitude des sauts de potentiel avec l'augmentation de la quantité d'acide est ainsi en parfaite adéquation avec les courbes de la figure V-21 qui prédisent une cinétique plus rapide à forte acidité. Il est à noter que l'augmentation du potentiel moyen de dissolution observée en figure III-19 traduit les plus faibles surtensions d'activation de ce processus aux plus fortes acidités. Le comportement cinétique du dioxyde de plomb en fonction des concentrations des deux espèces (plomb + protons) sera étudié plus en détails au chapitre IV.

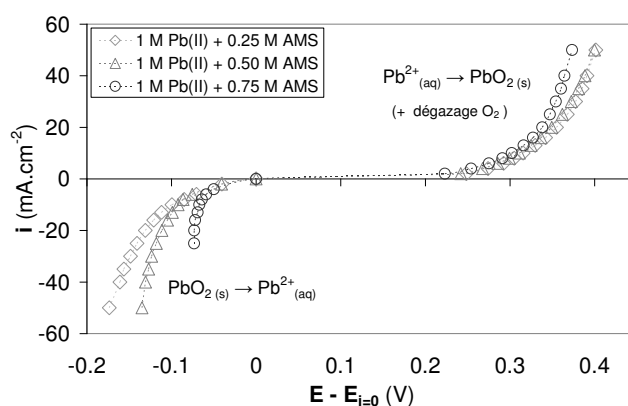


Figure III-21. Courbes cinétiques de dépôt/dissolution du PbO_2 obtenues sur électrode à disque tournant (2000 tr/min) pour les différentes concentrations d'acide de la figure III-19.

2.2.4. Cyclage du PbO_2 en dissolutions complètes

Finalement, il s'est avéré que la réapparition en dissolution de la porosité formée pendant les périodes de dépôt peut également avoir lieu lors en cyclage à dissolution complète. La figure III-22 présente les réponses en potentiel de deux cyclages effectués à 30 mA/cm^2 sur l'électrode à disque tournant (500 tr/min), l'un en électrolyte

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M, l'autre dans $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,75 M. Les périodes de dissolution ont été appliquées jusqu'à la chute du potentiel.

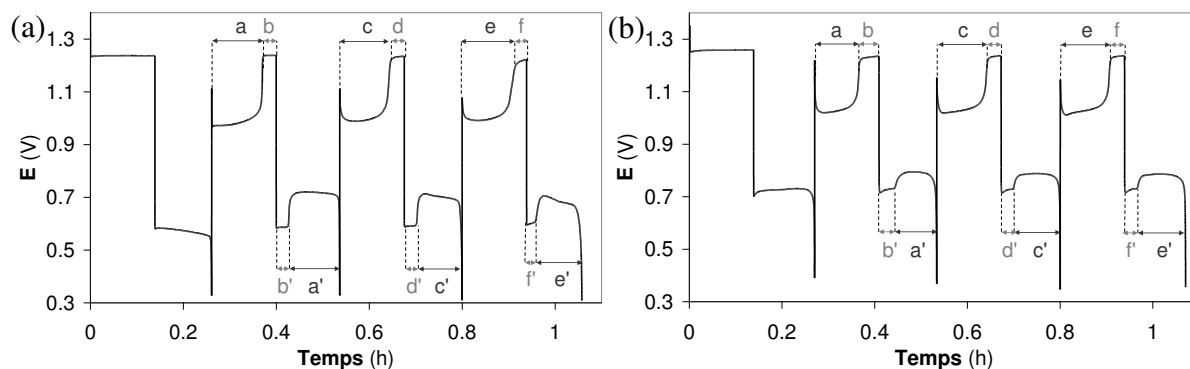


Figure III-22. Réponses en potentiel de l'électrode à disque tournant (500 tr/min) lors d'un cyclage à dissolution complète dans : (a) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M et (b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,75 M. Les correspondances entre les périodes de dépôt et de dissolution sont annotées par : *lettre* → *lettre*'.

Il est clairement observé une augmentation du potentiel lors des phases cathodiques de dissolution, après un temps équivalent à celui du plateau final de la phase anodique précédente. D'après ce que nous avons établi dans la partie précédente, il semble très probable que ces augmentations de potentiel de dissolution soient le résultat de la découverte de la phase poreuse encapsulée dans la couche à chaque dépôt. Ainsi, la période *b'* correspondrait à la dissolution de la couche compacte formée en *b* ; elle est suivie de la période *a'* correspondant à la dissolution de la couche poreuse formée en *a* et encapsulée lors du saut de potentiel entre *a* et *b*. Les mêmes correspondances peuvent être établies à chaque cycle : les couches compactes formées en (*b*, *d*, *f*) sont dissoutes en (*b'*, *d'*, *f'*) et les couches poreuses formées en (*a*, *c*, *e*) sont dissoutes en (*a'*, *c'*, *e'*).

Là encore, on observe une variation moins importante du potentiel de dissolution dans l'électrolyte le plus acide (figure III-22(b)), alors que les creux de potentiel en dépôt sont semblables dans les deux électrolytes. Une origine cinétique similaire à celle exposée en 2.2.3 doit être invoquée. De surcroît, une corrélation peut être établie entre les variations de potentiels observées en figure III-22, les courbes cinétiques présentées en figure III-21 et les variations de surface spécifique suggérées par les mesures des capacités de double couche du tableau III-3. Tout d'abord, les creux et les plateaux de potentiel des périodes de dépôts de la figure III-22 sont séparés de 0,265 V et 0,210 V pour des concentrations respectives en AMS de 0,25 et 0,75 mol/L. Or, au plateau, la densité de courant locale doit être proche de

30 mA/cm² (couche compacte). Les cinétiques de dépôt de la figure III-21 montrent qu'un abaissement du potentiel de plus de 0,2 V mène à une densité de courant locale très faible (< 1 mA/cm², dans la zone pointillée). La surface spécifique doit donc être augmentée, dans les zones creuses, d'un facteur supérieur à 30. Cela est en accord avec l'augmentation de T_{dl} mesurée au tableau IV-3 (facteur 100). En dissolution, l'apparition de la porosité modifie de manière similaire la densité de courant : celle-ci passerait de -30 mA/cm² à une valeur comprise entre -1 et 0 mA/cm². La cinétique de dissolution de la figure III-21 prévoit une variation de potentiel de + 0,15 V en AMS 0,25 M et de + 0,07 V en AMS 0,75 M. Les sauts de potentiel effectivement observés en dissolution sur la figure III-22 sont en accord : + 0,135 V en AMS 0,25 M et + 0,065 V en AMS 0,75 M.

On notera pour conclure que ce phénomène de saut de potentiel en dissolution est également observé dans la littérature pour les batteries Pb-AMS (voir par exemple les figures I-6 et I-7(b) du premier chapitre). Il est cependant moins marqué que sur la figure III-22, mais il est probable qu'il procède du même phénomène. La croissance plus lente du potentiel vers le plateau en fin de recharge, dans le cas de la batterie, pourrait traduire un comblement progressif de la porosité, alors qu'en figure III-22 la montée vers le plateau est extrêmement rapide, donc compatible avec une encapsulation soudaine de la porosité qui reste intacte.

En guise de synthèse, la figure III-23 présente une schématisation des variations morphologiques du PbO₂ aux différentes étapes du cyclage.

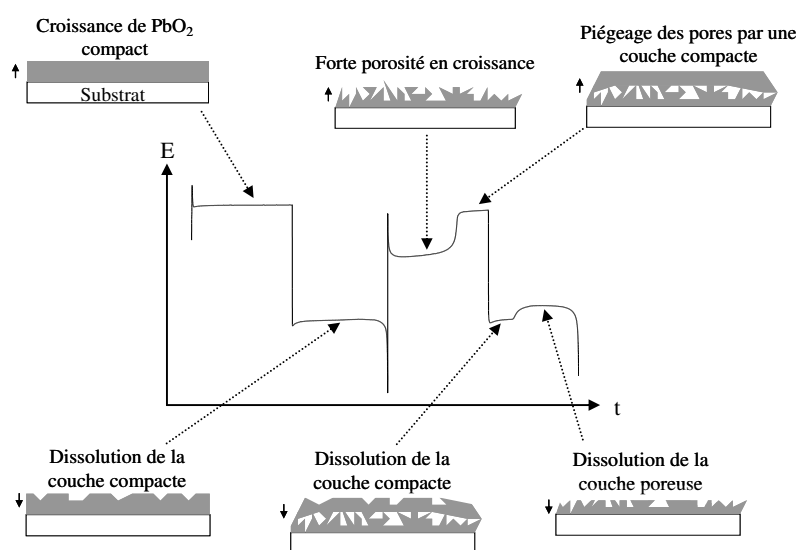


Figure III-23. Schématisation de la variation de morphologie du PbO₂ au cours du cyclage à dissolution complète.

3. Etude de différents modes de gestion du cyclage du PbO₂

Dans cette partie nous étudions différents modes de gestion susceptibles d'améliorer la cyclabilité du dioxyde de plomb, notamment au vu des résultats de la partie 2.1. L'objectif est de pouvoir mieux dissoudre le dioxyde de plomb et d'empêcher le phénomène de passivation aux fortes acidités.

3.1. Cyclage en décharge partielle

Dans le premier chapitre nous évoquions le fait que les batteries Pb-AMS présentent un rendement faradique toujours inférieur à 100 % quand la décharge est menée jusqu'à son terme. En décharge partielle, il est de 100 % pendant quelques cycles et retombe finalement en-deçà de 100 % pour les cycles suivants. La chute du rendement faradique est retardée d'autant plus que les décharges partielles sont peu profondes par rapport à la charge initiale. Ce phénomène est clairement associé au dioxyde de plomb à l'électrode positive. Nous présentons dans ce paragraphe une expérience permettant d'expliquer ce phénomène.

D'après ce que nous avons vu précédemment, deux hypothèses peuvent être émises quant à l'évolution, pendant le cyclage partiel, de la couche de PbO₂ déposée pendant la charge initiale :

(1) Pendant les phases de charge, une partie du courant est consommé par la réaction de dégazage d'oxygène à l'électrode positive de PbO₂. Lors des décharges, la même quantité d'électrons circule mais une plus grande quantité de PbO₂ est susceptible de disparaître de l'électrode car aucune réaction parasite n'a lieu. Au cours du cyclage partiel, le PbO₂ initial perd donc de son épaisseur. Quand le substrat de l'électrode est atteint, le cyclage finit par être équivalent à un cyclage à décharge totale, avec plus faibles rendements faradiques et accumulation de PbO₂.

(2) Le composé non stœchiométrique PbO_x qui se forme à chaque décharge s'accumule à la surface et/ou dans la couche du matériau à chaque cycle. Quand sa quantité devient assez importante, le cyclage redeviendrait, là aussi, équivalent à un cyclage à décharge totale, à ceci près que celui-ci se ferait sur une couche sous-jacente de PbO₂ inatteignable du fait de la présence de cette barrière inactive.

Pour espérer valider l'une de ces hypothèses, il faut donc savoir si une quantité significative de matériau subsiste sur l'électrode quand les rendements faradiques chutent. Cette estimation étant délicate visuellement, nous avons réutilisé la technique de la microbalance électrochimique pour mesurer la masse du dioxyde de plomb lors d'un cyclage à dissolution partielle. Celui-ci a été effectué dans une solution de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M, en déposant une première couche de PbO_2 à 10 mA.cm^{-2} pendant 75 s puis en appliquant des étapes successives de dissolution-dépôt de 55 s chacune à la même densité de courant. Le critère d'arrêt des étapes de dissolution est soit un temps supérieur à 55 s, soit une chute brutale du potentiel (protocole utilisé en cyclage partiel des batteries).

La masse et le potentiel enregistrés lors de ce cyclage apparaissent en figure III-24 avec le rendement faradique associé à chaque cycle.

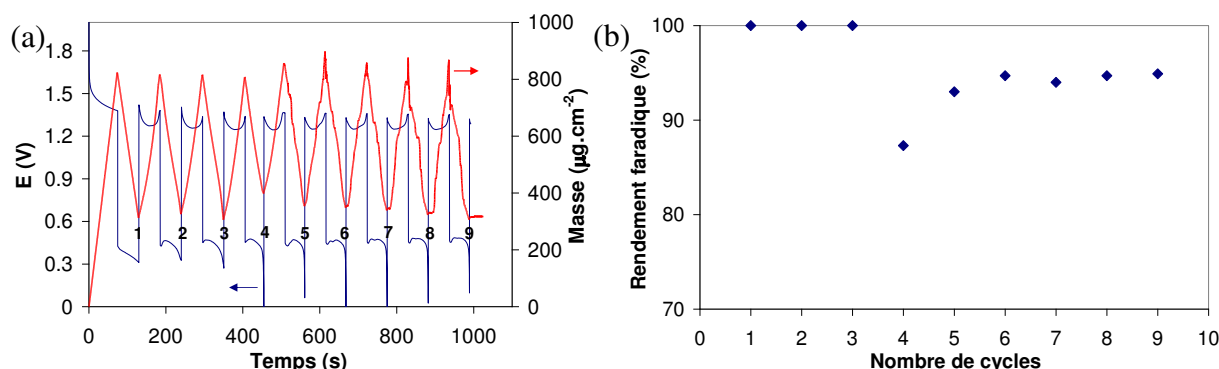


Figure III-24. (a) Masse et potentiel de la couche de PbO_2 cyclée en réduction partielle ; (b) rendement faradique correspondant à chaque cycle. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : 10 mA.cm^{-2} .

Le rendement faradique est de 100 % aux trois premiers cycles, pour lesquels la dissolution peut se faire pendant les 55 secondes imposées, et est plus faible aux cycles suivants (chute de potentiel avant 55 s). Le résultat est que le rendement passe en-dessous de 100 % alors qu'une masse significative de dépôt reste présente sur l'électrode. La dissolution est ainsi bloquée, avec chute du potentiel, non pas à l'approche du substrat, mais au milieu de la couche de PbO_2 . De cette manière, l'hypothèse (1) de l'élimination progressive de la couche de PbO_2 sous-jacente peut être éliminée.

Le cycle 4, qui est le premier à ne pas pouvoir être mené jusqu'au bout à cause de la chute du potentiel, est caractérisé par une masse finale supérieure à la masse en fin de cycle 3. Il semble se produire le même phénomène qu'en cyclage à dissolution maximale (cf. fig. III-6), avec accumulation de matière due aux résidus de PbO_x . Celui-ci formerait ainsi

une barrière à la réduction sur toute la surface de la couche dès le cycle 4, ce qui rendrait impossible l'électrodissolution du PbO_2 sous-jacent. Les cycles suivants voient la masse de la microbalance diminuer progressivement. Cela est probablement dû à des pertes de matière, à la porosité ou au manque de compacité de la couche qui perturbent la mesure, ainsi que les sauts brutaux de masse observés à partir du cycle 5 en témoignent.

3.2. Fin de décharge à plus faible densité de courant

D'après ce qui a été mis en évidence à la microbalance, les résidus d'oxydes présents en fin de décharge sur la surface de l'électrode semblent pouvoir se dissoudre si l'électrode est abandonnée en circuit ouvert pendant un certain temps. Cette observation suggère, de prime abord, la nécessité de passer l'électrode en circuit ouvert pendant un certain temps après les phases de dissolution afin qu'elle recouvre sa surface vierge originelle.

Cependant, la dissolution complète des résidus n'apparaît possible que si le cyclage procède sur de très faibles épaisseurs, comme c'est le cas pour les expériences de microbalance ($< 1 \mu\text{m}$). La situation n'est pas aussi simple pour des cyclages mettant en jeu des épaisseurs plus importantes, comme ce qui est attendu en batterie. La figure III-25 montre en effet la réponse en potentiel d'un cylindre de graphite soumis à un cyclage à 10 mA/cm^2 comprenant des périodes de charge de 5000 s (épaisseur théorique de $60 \mu\text{m}$) suivies d'une dissolution menée jusqu'à un potentiel de 0,4 V et d'une période de circuit ouvert de 4 heures (électrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M). Il apparaît que le potentiel de dépôt présente toujours le profil de croissance jusqu'au plateau, signe que l'électrode n'est pas vierge après la période passée en circuit ouvert. Les réponses en potentiel sont d'ailleurs très similaires quand le cyclage est mené dans les mêmes conditions mais sans période de circuit ouvert (voir par exemple fig. III-1(a)). Dans les deux cas, une quantité significative de matière est observée à la surface du carbone après plusieurs dizaines de cycles.

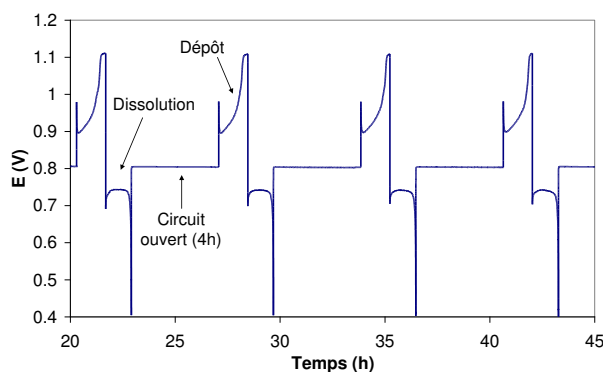


Figure III-25. Cyclage du PbO_2 à 10 mA/cm^2 sur cylindre de graphite (temps de dépôt 5000 s), avec périodes de circuit ouvert de 4 h en fin de dissolution. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M.

Une approche différente a donc été envisagée pour tenter de dissoudre plus complètement le dioxyde de plomb. L'application, en fin de dissolution, d'un même courant cathodique quelques minutes après la chute du potentiel n'est clairement pas possible car le potentiel est instantanément décalé vers le bas. En revanche, l'application d'un courant nettement plus faible après la chute du potentiel est apparue possible : la dissolution semble pouvoir se poursuivre.

Un premier type de cyclage a donc été testé : chaque cycle comporte une phase de dépôt anodique à 10 mA/cm^2 immédiatement suivie de la phase cathodique de dissolution à -10 mA/cm^2 . Dès que le potentiel atteint 0,4 V, le courant est diminué d'un facteur 10 : il est ainsi fixé à -1 mA/cm^2 . La phase cathodique est poursuivie jusqu'à une nouvelle chute du potentiel à 0,4 V et le cycle dépôt/dissolution suivant est entamé. Les rendements faradiques obtenus à chaque cycle avec ce protocole à dissolution « double » sont comparés, en figure III-26, avec ceux enregistrés en cyclage « classique » comprenant une seule phase de dissolution à -10 mA/cm^2 dans le même électrolyte ($\text{Pb}(\text{II})$ 1 M + AMS 0,05 M). Les valeurs sont similaires dans les deux cas (autour de 95 %). Une dissolution finale à plus faible densité de courant n'entraîne donc pas de gain apparent sur la quantité de charges restituées des dépôts.

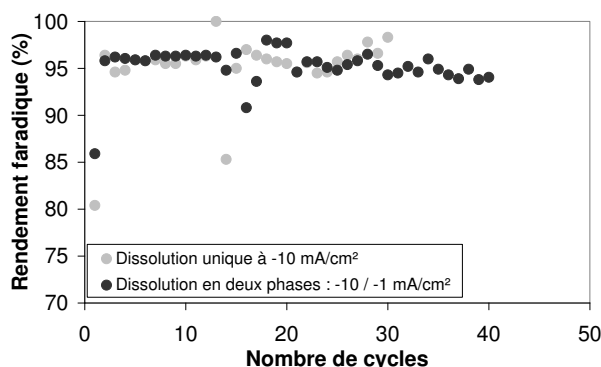


Figure III-26. Rendements faradiques obtenus avec une seule phase de dissolution à -10 mA/cm² (points gris) et deux phases de dissolution (-10 puis -1 mA/cm², points noirs). Dépôts de 2500 s à 10 mA/cm² en électrolyte Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,05 M. Electrode : cylindre de graphite.

Le protocole à double dissolution induit, de plus, un phénomène surprenant : le temps associé à la phase « -10 mA/cm² » diminue régulièrement au profit du temps associé à la phase « -1 mA/cm² ». Pour s'en rendre compte, la figure III-27 compare l'évolution des rendements faradiques obtenus après la première phase de courant puis après la seconde (ces derniers sont ceux présentés en figure III-26). Pour les dix premiers cycles, la majorité des charges est restituée par la phase à -10 mA/cm² et le rendement est légèrement augmenté (de 93 à 96 %) par l'application de la seconde phase à faible courant. Les cycles suivants voient diminuer drastiquement la quantité de charges passées à -10 mA/cm² alors que le rendement final est maintenu autour de 95 % par une augmentation de la durée de la seconde phase à faible courant. Au 40^{ème} cycle, le rendement enregistré après la première phase de courant est passé à 76 %. Ce phénomène n'est clairement pas bénéfique pour la batterie puisque sa puissance globale de décharge s'en trouverait nettement diminuée.

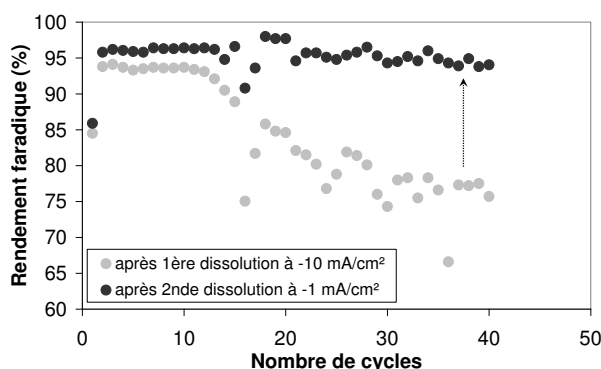


Figure III-27. Rendements faradiques obtenus en cyclage à « double » dissolution : après la première phase de dissolution à -10 mA/cm² (points gris) et après la seconde phase de dissolution à -1 mA/cm² (points noirs). Dépôts de 2500 s à 10 mA/cm² dans Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,05 M. Electrode : cylindre de graphite.

Un second type de cyclage a donc été testé. Au lieu d'appliquer la période de plus faible courant à la fin de chaque dissolution comme précédemment, celle-ci n'est appliquée que tous les dix cycles. Ainsi, les dix premiers cycles comprennent des dissolutions uniques à -10 mA/cm^2 jusqu'à chute du potentiel. Après la chute du potentiel de la dixième dissolution, un courant de -1 mA/cm^2 est appliqué. La figure III-28 présente l'évolution de la charge cumulée passant dans le circuit avec ce protocole. Comme on le voit, les phases à -1 mA/cm^2 durent de plus en plus longtemps comme précédemment. A la quatrième série de dix cycles, les rendements faradiques deviennent assez perturbés, avec arrêts prématurés des dissolutions. Au final, le rendement faradique total enregistré est de 95 %, ce qui est similaire au protocole précédent.

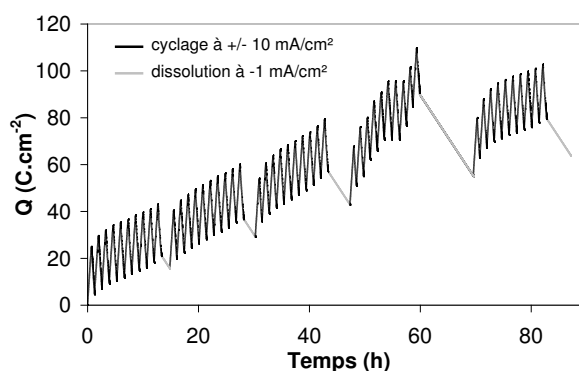


Figure III-28. Evolution de la charge cumulée passant dans l'électrode lors d'un cyclage à $\pm 10 \text{ mA/cm}^2$ comprenant des phases de dissolution à -1 mA/cm^2 tous les dix cycles. Temps de dépôt : 2500 s. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,05 M. Electrode : cylindre de graphite.

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe lors de l'application d'une seconde phase à courant réduit après une première phase de dissolution, la microbalance électrochimique a de nouveau été employée. La masse a été enregistrée sur quelques cycles comprenant les phases suivantes :

- dépôt de PbO_2 à 10 mA/cm^2 pendant $\sim 50 \text{ s}$,
- dissolution à -10 mA/cm^2 jusqu'à chute du potentiel,
- phase de circuit ouvert de 15 s,
- nouvelle dissolution à -1 mA/cm^2 .

La figure III-29 rend compte de l'évolution de la masse mesurée pendant les trois premiers cycles. L'analyse des pentes révèle que les phases à -1 mA.cm^{-2} n'engendrent pas de

pertes de masse supplémentaires par rapport à ce qui est observé pendant les phases de circuit ouvert succédant les dissolutions à -10 mA/cm^2 . On observe une décroissance similaire, allant de $-0,2$ à $-0,35 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ selon les cycles, que nous avons attribuée à la solubilisation des oxydes intermédiaires accumulés pendant la phase cathodique. Or, la variation de masse attendue à une densité de courant de -1 mA/cm^2 pour la réaction $\text{PbO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ est de $-1,239 \text{ } \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La réaction à l'œuvre pendant la phase à -1 mA/cm^2 doit donc se produire quasi-exclusivement à l'état solide, conduisant à un oxyde de type PbO_x . La présence de ce dernier est trahie par l'infléchissement des courbes de prise de masse en début des phases de dépôt, que nous avons associé à sa réoxydation. Comme le montrent les figures III-29(b) et III-29(c), les prises de masse sont de plus en plus lentes au début de chaque nouveau dépôt : $484 \text{ } \mu\text{g.C}^{-1}$ au 2^{ème} cycle et $160 \text{ } \mu\text{g.C}^{-1}$ au 3^{ème}. Ceci suggère une quantité croissante de PbO_x formé à la fin de chaque cycle. Cette augmentation de la quantité de PbO_x à réoxyder est en adéquation avec l'idée que les phases à -1 mA/cm^2 induisent la formation exclusive de cet oxyde puisque celles-ci durent de plus en plus longtemps (cycle 1 : 12 s, cycle 2 : 16 s et cycle 3 : 36 s).

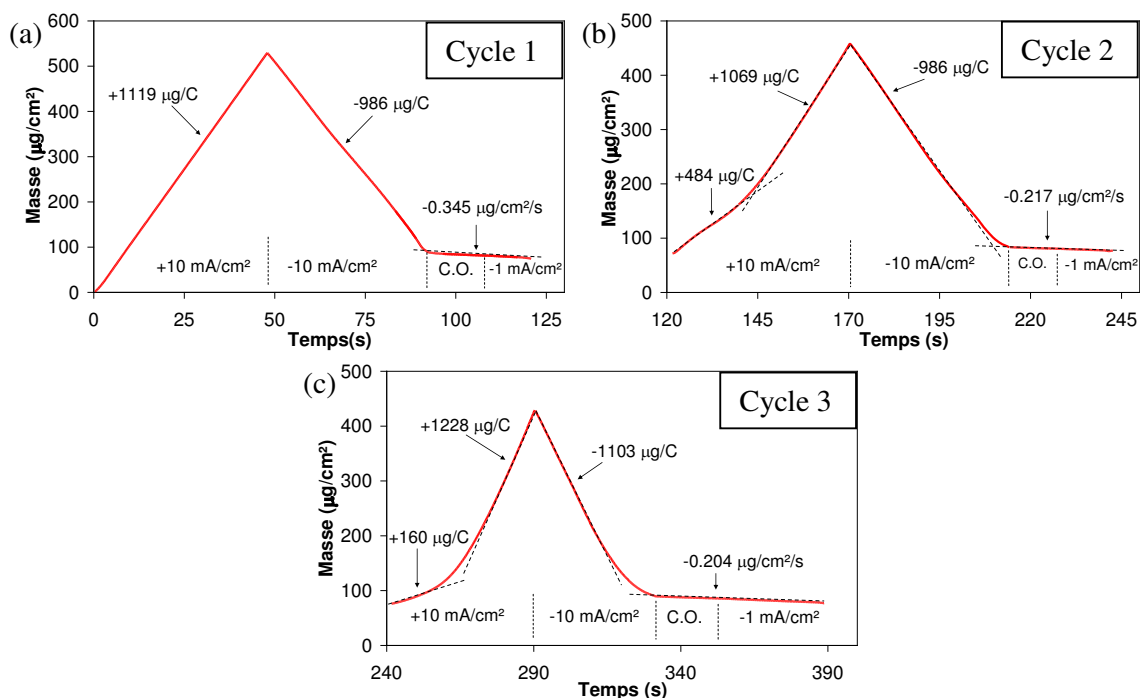


Figure III-29. Suivi à la microbalance de la masse du PbO_2 en cyclage avec double phase de dissolution (-10 mA.cm^{-2} puis -1 mA.cm^{-2}) : (a) 1^{er} cycle ; (b) 2^{ème} cycle ; (c) 3^{ème} cycle. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. "C.O." = circuit ouvert.

Il semble donc difficile de dissoudre plus complètement le PbO_2 par l'application d'un courant plus faible en fin de réduction, car la réaction exclusive à ce stade est la création d'oxydes intermédiaires. Il en résulte, de plus, une augmentation progressive de durée de la phase à faible courant au détriment de la phase à plus fort courant, ce qui limiterait la puissance du système.

3.3. Limiter la chute du potentiel en dissolution

La passivation du dioxyde de plomb que nous avons mis en évidence aux fortes concentrations d'acide est problématique pour l'utilisation de la batterie. Si l'on consomme en charge plus de 0,5 mol/L de plomb, la teneur en acide dépassera automatiquement la limite de 1 mol/L à partir de laquelle ce phénomène est susceptible de se produire. Par ailleurs, même si la production d'acide est volontairement limitée en cyclant avec de faibles états de charge, l'accumulation des matières actives aux électrodes conduira fatalement le taux d'acidité au-delà de la valeur critique. Une solution pour éviter ce phénomène de passivation pourrait être, à première vue, d'éliminer les périodes du cyclage où il a lieu, c'est-à-dire les chutes de potentiel en fin de dissolution pendant lesquelles le composé PbO_x se forme en masse (cf. fig. III-5 et III-10).

Pour tester cette idée, nous avons cyclé le PbO_2 sur les électrodes statiques de carbone vitreux, en électrolyte acide (1 mol/L), en choisissant deux potentiels de coupure pour les phases de dissolution : 0,4 V comme précédemment et 0,75 V. Dès que le potentiel de coupure est atteint, le courant est basculé en mode anodique et un nouveau cycle commence. La comparaison des réponses en potentiel obtenues (figure III-30) est sans équivoque. Les rendements faradiques obtenus avec dissolution jusqu'à 0,4 V diminuent dès les premiers temps à tel point qu'ils sont presque nuls après une dizaine de cycles, la dissolution devenant impossible. Au contraire, avec des dissolutions menées jusqu'à 0,75 V, le nombre de cycles possibles ne semble pas limité et le rendement faradique se maintient autour de 80 %. Empêcher les chutes de potentiel améliore donc significativement la cyclabilité aux fortes acidités.

Ceci confirme bien la relation qu'il y a entre la diminution du potentiel en fin de dissolution et l'inhibition de la réaction $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ par l'entremise de la formation de l'oxyde passivant. De ce fait, il peut être judicieux de choisir pour la batterie une tension de coupure des décharges assez haute. Elle pourrait de ce fait être cyclée sur une plage de

concentration d'acide plus importante, ce qui améliorerait le taux d'utilisation du plomb. En revanche, ceci impliquera de plus faibles rendements faradiques pour le système, et probablement une accumulation plus importante de matière puisque la dissolution du PbO_2 est arrêtée plus tôt.

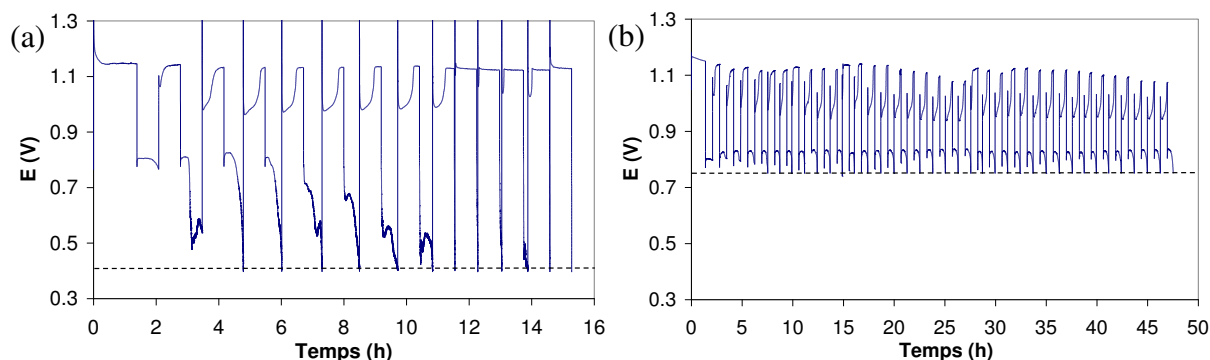


Figure III-30. Effet du potentiel de coupure sur les réponses en potentiel du cyclage du PbO_2 en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1 M : (a) 0,4 V et (b) 0,75 V. Densité de courant : +/- 10 mA/cm². Electrode : disque de carbone vitreux.

3.4. Dissolutions à courant pulsé

Un troisième mode de gestion de l'électrode positive a été mis en œuvre. Il s'agit de tester la possibilité d'améliorer la cyclabilité du dioxyde de plomb par l'utilisation de profils de courants pulsés en dissolution. Cette technique a montré son utilité dans le cas de la charge des batteries au plomb traditionnelles en retardant certains phénomènes indésirables à l'électrode positive [Kir08]. Dans notre cas, l'application régulière pendant la phase de dissolution cathodique de pulses de courant anodique pourrait permettre d'expulser une partie des protons du réseau cristallin vers l'électrolyte afin d'éviter la formation délétère de PbO_x en phase solide. Dans cette optique, la dissolution du PbO_2 pourrait éventuellement être plus complète et la passivation évitée.

Les périodes de courant anodiques doivent nécessairement être brèves et/ou de faible densité de courant par rapport aux périodes cathodiques afin que le bilan global soit une réduction (courant moyen négatif). Des cyclages avec dissolution en courant pulsé ont été réalisés sur les électrodes à disque de carbone vitreux, en électrolytes faiblement et fortement concentrés en acide.

Le profil de courant pulsé sélectionné dans un premier temps est le suivant :

- 10 s à courant cathodique de -10 mA/cm^2 (dissolution),
- 1 s à courant anodique de $+10 \text{ mA/cm}^2$ (dépôt).

A faible acidité, aucune différence significative n'est à noter entre un cyclage à courant pulsé et un cyclage à courant constant. La figure III-31 présente les rendements faradiques, obtenus en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1,2 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M, pour les deux modes de dissolution associés à des périodes de dépôt de 1000 s à 10 mA/cm^2 . Les rendements faradiques sont équivalents et les profils de potentiel apparaissent tout à fait semblables. En fin d'expérience, la présence de résidus sur l'électrode est visible dans les deux cas.

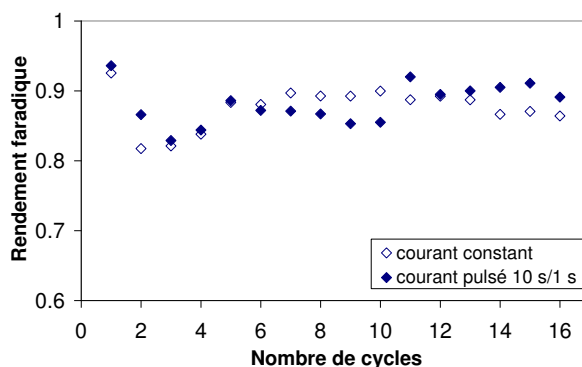


Figure III-31. Comparaison des rendements faradiques mesurés pour le cyclage du PbO_2 avec dissolution à courant pulsé 10 s (-10 mA/cm^2) / 1 s ($+10 \text{ mA/cm}^2$) et dissolution à courant constant (-10 mA/cm^2) en électrolyte peu acide ($\text{Pb}(\text{II})$ 1,2 M + AMS 0,8 M). Dépôts de 1000 s à 10 mA/cm^2 . Potentiel de coupure en réduction : 0,4 V.

Nous rappelons qu'en électrolyte fortement acide la dissolution du PbO_2 est avortée d'autant plus tôt que l'épaisseur de dépôt mise en jeu est faible (cf. § 2.1.1.1). La dissolution à courant pulsé a ainsi été testée, aux fortes acidités, sur deux épaisseurs de dépôt.

Avec les plus fortes épaisseurs, cette technique n'engendre pas d'amélioration significative de la cyclabilité. La figure III-32 présente, en effet, les rendements faradiques obtenus avec les deux modes de dissolution sur des couches d'environ $60 \mu\text{m}$ (périodes de dépôts de 5000 s à 10 mA/cm^2), en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,8 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,6 M. Ceux-ci diminuent, dans les deux cas, de manière similaire au fur et à mesure des cycles.

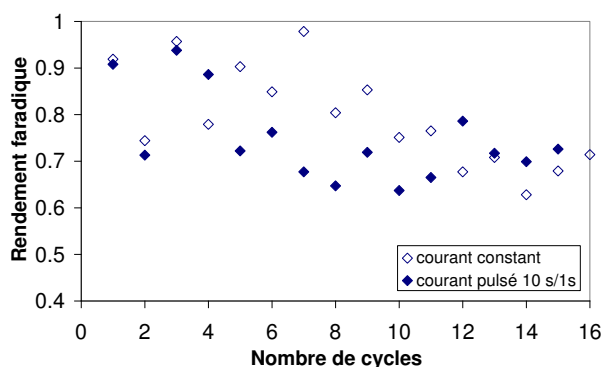


Figure III-32. Comparaison des rendements faradiques mesurés pour le cyclage de 60 µm de PbO₂ en électrolyte fortement acide, avec dissolution à courant pulsé « 10 s à -10 mA/cm² / 1 s à +10 mA/cm² » et dissolution à courant constant (-10 mA/cm²). Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 0,8 M + CH₃SO₃H 1,6 M. Dépôts de 5000 s à 10 mA.cm⁻². Potentiel de coupure en réduction : 0,4 V.

En revanche, pour les plus faibles épaisseurs de dépôt, il s'avère que la technique des courants pulsés induit un léger prolongement du cyclage. La figure III-33 reprend la réponse en potentiel obtenue à courant constant en milieu AMS 2,2 M avec des épaisseurs de 12 µm (présentée fig. III-1(d)), pour illustrer l'effet du courant pulsé. La dissolution, qui est inhibée dès le 2^{ème} cycle en courant constant, se poursuit sur plus d'une dizaine de cycles avec les courants pulsés. On remarquera toutefois que le potentiel des périodes cathodiques des cycles 11, 12 et 13 en courant pulsé est significativement diminué par rapport aux premiers cycles et que les durées de dissolution, donc les rendements faradiques, sont eux aussi affectés. Les courants pulsés ne semblent donc que retarder l'arrêt du cyclage.

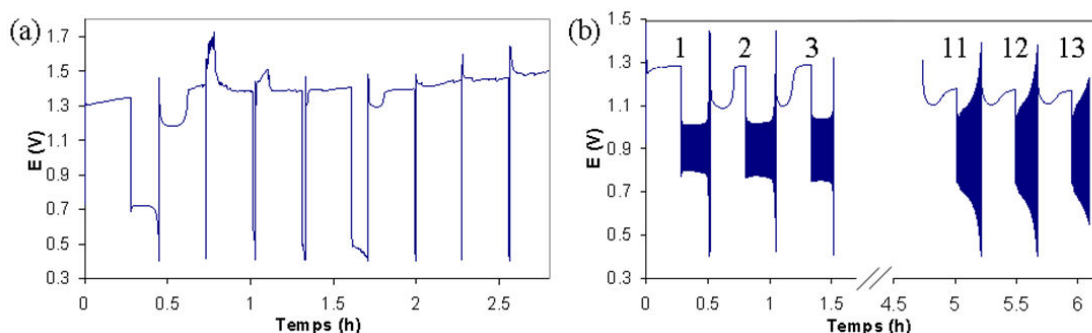


Figure III-33. Comparaison des réponses en potentiels du cyclage sur faible épaisseur de PbO₂ (12 µm) en électrolyte très acide : (a) dissolution à courant constant ; (b) dissolution à courant pulsé « 10 s à -10 mA/cm² / 1 s à +10 mA/cm² ». Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 0,5 M + CH₃SO₃H 2,2 M. Dépôts de 1000 s à 10 mA.cm⁻².

Un autre profil de courant pulsé avec un plus grand écart entre les courants a été testé : 5 s à courant cathodique de -22 mA/cm^2 suivies de 5 s à courant anodique de $+2 \text{ mA/cm}^2$. Dans ce deuxième cas, la cyclabilité du PbO_2 ne s'est pas non plus avérée meilleure aux fortes concentrations de protons pour les épaisseurs qui nous intéressent en batterie ($> 50 \text{ }\mu\text{m}$).

Somme toute, les différences trop peu significatives entre les dissolutions à courant constant et celles à courant pulsé nous conduit à conclure que cette dernière technique n'est pas bénéfique pour la batterie Pb-AMS. L'application de pulses réguliers de courants positifs lors de la dissolution du PbO_2 ne semble pas enrayer, comme nous l'espérions, la formation du composé passivant PbO_x et la dissolution du matériau n'en est pas plus complète.

4. Cyclage avec additifs

4.1. Additifs courants des batteries au plomb

De très nombreux additifs ont été étudiés pour la technologie des batteries au plomb traditionnelles afin d'améliorer diverses caractéristiques du système [Pav11b]. Ils sont incorporés dans les grilles ou dans les matériaux actifs des plaques négative et positive, ou ajoutés à l'électrolyte. Pour les plaques positives mettant en jeu le dioxyde de plomb, certains additifs sont incorporés à la matière active afin d'augmenter la capacité, l'énergie ou la puissance spécifique, la durée de vie, etc. Ils incluent des composés à base de fibres carbone, de chaînes polymères, ou d'oxydes de divers éléments. Parmi ces derniers, les oxydes d'antimoine (Sb) et de bismuth (Bi), ajoutés en faible quantité ($\sim 1 \%$ de la masse active) peuvent augmenter la capacité de la batterie en permettant un réarrangement des particules de PbO_2 pendant leur réduction en PbSO_4 . Le dioxyde d'étain (SnO_2) est connu pour augmenter l'efficacité de formation et le taux d'utilisation de la matière active. L'acide phosphorique (H_3PO_4) également incorporé à la pâte positive permet, entre autres, d'éviter la recristallisation délétère de grandes particules de PbSO_4 et d'améliorer l'adhésion de la matière active à la grille, ce qui prolonge la durée de vie de la batterie.

Même si les mécanismes de cyclage du PbO_2 sont très différents à partir du plomb soluble, il est apparu intéressant de savoir si ces additifs, dissous dans l'électrolyte Pb-AMS, pouvaient présenter des effets bénéfiques sur le cyclage du PbO_2 . L'antimoine, le bismuth et l'étain ont été incorporés en concentration de quelques mmol/L aux solutions plomb/AMS sous forme d'ions Sb^{3+} , Bi^{3+} et Sn^{2+} (à partir des composés SbF_3 , BiO_2CO_3 et SnO) ; l'acide

phosphorique a été introduit par ajout de quelques gouttes de H_3PO_4 concentré. Leurs effets sur le cyclage du PbO_2 ont été évalués comme précédemment en cellule électrochimique par des cycles galvanostatiques successifs ou par voltampérométrie cyclique, sur électrode de travail à disque de carbone vitreux et sous agitation magnétique.

Il s'avère, cependant, que la présence de chacune de ces espèces dégrade d'une manière très marquée la cyclabilité du dioxyde de plomb, alors même que leur concentration est faible. Comme il peut être constaté sur les voltampérogrammes de la figure III-34, les ions bismuth et antimoine s'opposent au dépôt de PbO_2 sur le carbone vitreux. Le pic anodique à 1,27 V associé à la réaction $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbO}_2$ est quasiment inexistant en présence de ces additifs et le pic cathodique de dissolution est donc également absent.

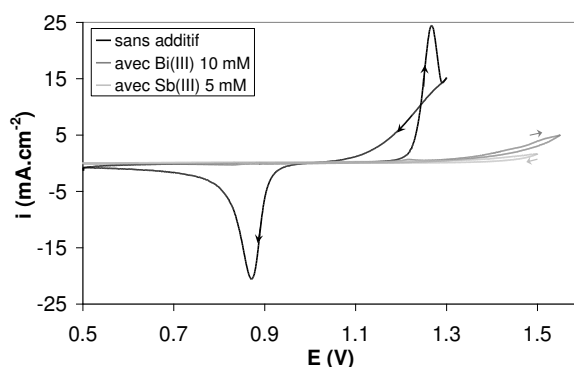


Figure III-34. Effet de la présence d'ions bismuth(III) et antimoine(III) dans l'électrolyte sur les voltampérogrammes enregistrés sur carbone vitreux dans $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,2 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 3,8 M. Vitesse de balayage : 10 mV/s.

Sur la figure III-35 est présentée la réponse en potentiel d'un cyclage galvanostatique effectué en solution $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,2 M avec la présence d'ions étain(II) en faible quantité (< 5 mM). La cyclabilité y apparaît clairement médiocre. S'il est vrai que la concentration en acide est élevée dans ces conditions (les expériences ont été faites avant de mettre en évidence la passivation), la présence de surtensions supplémentaires importantes est clairement visible : les dépôts se font à un potentiel d'environ 1,36 V, ce qui nettement plus élevé que les valeurs couramment rencontrées sans étain ($\sim 1,2$ V).

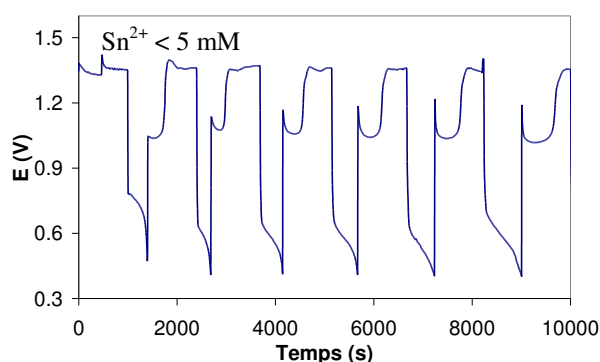


Figure III-35. Réponse en potentiel du cyclage galvanostatique du PbO_2 à $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ dans $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,2 M + $\text{Sn}^{2+} < 5 \text{ mM}$.

Enfin, la présence d'acide phosphorique entraîne une altération de la cyclabilité du dioxyde de plomb similaire aux trois espèces précédentes. De plus, celui-ci trouble notablement la solution électrolytique (précipité probable de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$). Au vu de ces résultats, ces additifs courants pour les batteries au plomb sont clairement à exclure d'une utilisation en batterie à circulation Pb-AMS.

4.2. Fer

Comme mentionné au chapitre I, le fer a été testé comme additif dans un brevet datant de 1978 ayant pour objet un accumulateur PbO_2/Pb au plomb soluble en acide fluoroborique HBF_4 [Wur78]. Les auteurs, qui avaient déjà mis en évidence la présence de résidus de dioxyde de plomb en fin de décharge, rapportent que l'addition d'ions Fe^{2+} à l'électrolyte permet de s'en affranchir. A une concentration de 25 mM, aucun résidu n'est visible, même après plusieurs cycles. Le nombre de cycles possibles est accru et les réponses en tension se caractérisent par une disparition presque totale de la phase creuse en début de charge. En revanche, les rendements faradiques sont très affectés : ils chutent à 65 % avec 25 mM de fer, alors qu'avec 5 mM ils sont maintenus à 86 % (85-90 % sans additif).

C'est donc naturellement que nous avons mis en œuvre les ions Fe^{2+} en cellule électrochimique pour savoir si un effet similaire pouvait être observé sur le dioxyde de plomb cyclé en milieu acide méthanesulfonique. L'objectif est d'améliorer sensiblement la dissolution du dioxyde de plomb tout en maintenant un bon rendement faradique. Le fer est ajouté à l'électrolyte Pb-AMS à partir du sulfate de fer (FeSO_4) et le précipité de sulfate de plomb (PbSO_4) est éliminé par filtration.

La figure III-36 montre l'effet de l'addition de 2 mM de fer à un électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M sur les premiers cycles (10 mA/cm², dépôt de 2000 s). En présence de fer, la durée des périodes creuses de potentiel au début des phases de dépôt est fortement réduite et le potentiel apparaît plus uniforme pendant les phases de dissolution. Une évolution similaire des profils de tension de cellule est rapportée dans le brevet de Wurmb et al. Elle peut s'expliquer par la présence moins importante de résidus de matière en fin de dissolution, ce qui entraîne la formation rapide d'une couche compacte au dépôt suivant. Cependant, les résidus de matières non réduites sont toujours visibles à la surface du carbone et il est difficile de dire si le fer réduit significativement ou non leur quantité. Les rendements faradiques sont quant à eux peu influencés (86,5 % sans fer, 83 % avec Fe^{2+} 2 mM).

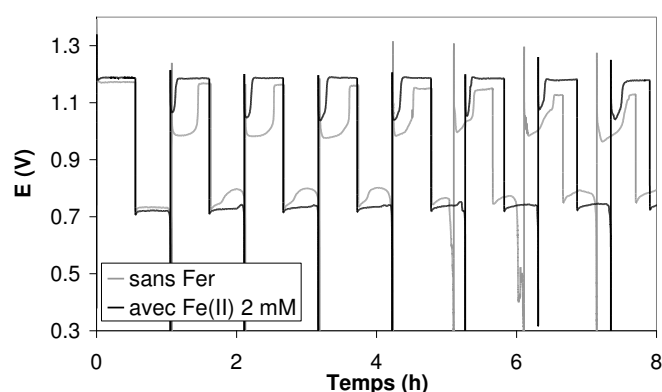


Figure III-36. Effet de la présence d'ions Fe^{2+} (2 mM) sur les réponses en potentiel du cyclage du PbO_2 . Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,5 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,5 M. Densité de courant : 10 mA/cm².

L'augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} à 5 mM se traduit cependant par l'inhibition complète du cyclage. Le potentiel est très bruité pendant le premier dépôt avec présence d'oscillations rapides entre 1,1 et 1,4 V et la dissolution est impossible. En milieu AMS, le fer ne pourra ainsi pas être incorporé aux mêmes concentrations qu'en milieu HBF_4 et nous restons circonspects quant à sa réelle capacité à améliorer la dissolution du PbO_2 .

4.3. Fluor

4.3.1. Introduction : utilisation du fluor pour le PbO₂

Du fait de son application comme matériau d'électrode support de diverses réactions anodiques de synthèse ou de traitement de polluants, le dioxyde de plomb a fait l'objet de nombreuses études visant à augmenter l'électro-activité de ces réactions sur sa surface et de le rendre plus stable dans le temps.

En particulier, l'utilisation d'ions fluorures (F⁻) s'est avérée particulièrement intéressante. Son ajout dans l'électrolyte permet de ralentir la réaction de dégagement d'oxygène, comme nous le mentionnions au chapitre II. Le dioxyde de plomb peut également être électrodéposé en présence d'ions F⁻ dans le bain électrolytique. En concentration de quelques mmol/L, cet anion dope le PbO₂ (le matériau obtenu est désigné par « F-PbO₂ ») qui présente alors des propriétés intéressantes pour les applications susmentionnées. D'une part, il possède une activité réduite vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène [Ama99]. D'autre part, des tests de stabilité de l'électroactivité du PbO₂ ont été menés en soumettant celui-ci à des périodes d'électrolyse prolongées en milieu acide perchlorique [Cao07] et acide sulfurique [Cao09]. Il a été montré que le F-PbO₂ est plus stable que le simple PbO₂ dont l'activité décroît significativement dans le temps avec augmentation des surtensions. La durée de vie, en test accéléré, de l'électrode F-PbO₂ a été estimée au triple de celle de l'électrode PbO₂ [Cao09].

Velichenko et al. [Vel07] ont discuté des mécanismes d'insertion des ions F⁻ dans le réseau cristallin du PbO₂. Le pourcentage atomique d'éléments fluor insérés dans le matériau est proportionnel à la concentration de l'ion en solution. En milieu acide nitrique, la présence de 0,01 mol/L de F⁻ conduit à 1 % de fluor dans le PbO₂. Même si leur mode et leur lieu d'insertion ne sont pas clairement identifiés, il est probable que le fluor prenne la place des groupes hydroxyles OH⁻ dans les zones hydratées du PbO₂ et des oxygènes dans les zones purement cristallines [Vel07, Cao07]. De la même manière, l'origine de la modification des propriétés du dioxyde de plomb dopé au fluor reste mal comprise. L'inhibition du dégazage de l'oxygène est probablement liée à une modification des propriétés d'adsorption des espèces oxygénées [Ama99]. Quant à la dégradation de l'électroactivité du PbO₂ en conditions anodiques, elle semble associée à une diminution de la conductivité du matériau due à la migration d'atomes d'oxygène venant progressivement combler les lacunes en oxygène du

réseau. Or, ces lacunes sont nécessaires à la bonne conductivité du PbO_2 . La présence du fluor s'opposerait ainsi à cette migration et à cette chute de conductivité [Cao07/09].

Aucune étude, à notre connaissance, ne s'est penchée sur l'effet des ions fluor sur le cyclage dépôt/dissolution du PbO_2 . Or, de par son caractère inhibiteur de la production d'oxygène et stabilisateur du réseau, les ions fluorures pourraient avoir une influence bénéfique sur le rendement faradique et sur la cohérence du matériau. Nous analysons dans ce qui suit les cyclages effectués en cellule à trois électrodes en présence de fluorure de sodium (NaF) dans l'électrolyte.

4.3.2. Cyclage du PbO_2 en présence de fluor

4.3.2.1. Effet du fluor sur les réponses en potentiel

Sur la figure III-37 sont rapportées les réponses en potentiel de trois cyclages menés en électrolyte Pb(II) 1,5 M / AMS 0,2 M à différentes concentrations de fluorure de sodium (0, 30 mM et 60 mM). La première observation est que l'ajout de NaF entraîne des surtensions supplémentaires pour les premiers cycles, que ce soit en dépôt ou en dissolution. Le phénomène semble s'amplifier en augmentant le taux d'additif mais la différence est moins significative au bout de quelques cycles. Mis à part la première dissolution avortée avec NaF 60 mM, dont d'autres expériences ont montré le caractère tout à fait fortuit, le fluor ne semble pas inhiber les processus électrochimiques comme les précédents additifs testés.

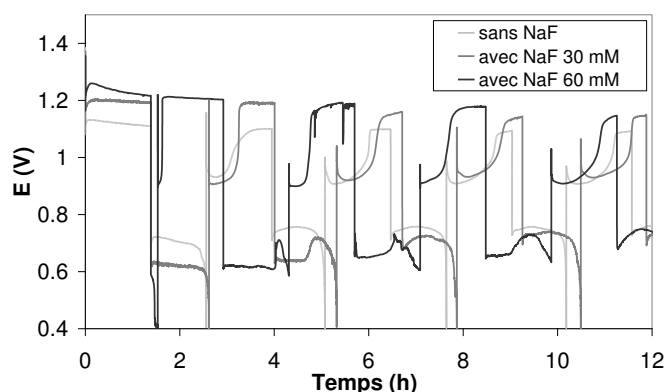


Figure III-37. Effet des ions fluorures (30 et 60 mM) sur les réponses en potentiel de quelques cycles dépôt/dissolution du PbO_2 dans $\text{Pb(CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Dépôt de 5000 s (60 μm). Electrode : disque de carbone vitreux.

4.3.2.2. Effet du fluor sur la tenue du PbO₂

A la fin de la plupart des expériences rapportées jusqu'à maintenant, des pertes plus ou moins importantes de dioxyde de plomb ont été observées au fond de la cellule électrochimique. Celui-ci provient de l'électrode de travail, mais aussi probablement de la contre-électrode de platine sur laquelle il se dépose également en cyclage. La quantité de matière décrochée est susceptible de dépendre du nombre de cycles, de la surface de l'électrode de travail ou de l'épaisseur de matériau déposé et varie d'une expérience à l'autre. La mesure de la quantité de matière détachée en cyclage est difficile puisque celle-ci est toujours faible de part les petites surfaces d'électrode mises en jeu. D'autre part, il n'est pas possible de dissocier le PbO₂ provenant de l'électrode de travail de celui provenant de la contre-électrode. Nous avons, cependant, estimé qualitativement et de manière visuelle l'influence de l'additif fluoré, et il s'est avéré qu'il permettait de réduire significativement, voire même d'empêcher complètement le décrochement de matière active des électrodes.

Sur les électrodes à disque de carbone vitreux, des cyclages en électrolyte Pb(II) 1 M / AMS 0,2 M à 10 mA/cm² avec des temps de dépôt de 5000 s (60 µm) ont montré que le fluor enrayer presque totalement le décrochement du PbO₂ quand il est incorporé à une concentration de 30 mM. Après plusieurs dizaines de cycles, la quantité de particules noires visibles dans l'électrolyte est considérablement réduite. Si l'accumulation du PbO₂ sur l'électrode de travail est toujours visible, les résidus apparaissent bien adhérents et difficiles à détacher manuellement de la surface alors qu'ils sont facilement détachables après un cyclage mené en l'absence de fluor.

Sur les cylindres de graphite, en revanche, la quantité de matière détachée est toujours significative après le même cyclage mené avec une concentration d'additif fluoré de 30 mM. L'état de surface de l'électrode doit certainement jouer un rôle. Quoi qu'il en soit, une concentration de NaF supérieure à 100 mM est apparue nécessaire pour endiguer complètement le détachement de particules de PbO₂ sur ce type d'électrode. A une telle concentration, la présence de précipité blanc de PbF₂ est observée (cf. § 4.3.2.4).

4.3.2.3. Effet du fluor sur les rendements faradiques

Les ions fluorures présentent un intérêt supplémentaire pour l'électrode positive de la batterie puisque les rendements faradiques sont sensiblement améliorés en sa présence. La figure III-38 présente la charge cumulée en fonction du temps pour deux cyclages réalisés sur cylindre de graphite en solution Pb(II) 1,5 M / AMS 0,2 M, l'un sans NaF et l'autre avec 30

mM de NaF. Le rendement faradique moyen $\langle r_f \rangle$ est plus important dans l'électrolyte fluoré : 93,4 % contre 88,7 % sans fluor. Cette différence peut s'expliquer d'une part par un décrochement moins important de matière de l'électrode avec le fluor. D'autre part, les pertes faradiques associées à la production d'oxygène pendant les phases de dépôts sont probablement réduites en présence des ions F^- puisque ceux-ci ont un effet inhibiteur sur cette réaction. Un effet similaire est observé sur les électrodes à disque de carbone. En revanche, l'augmentation de la quantité d'additif au-delà de 30 mM n'engendre pas d'amélioration significative du rendement, même si la tenue du PbO_2 sur l'électrode est meilleure dans le cas des cylindres de graphite. Les ions fluorures constituent, par conséquent, un additif d'électrolyte intéressant pour améliorer les performances de l'électrode positive.

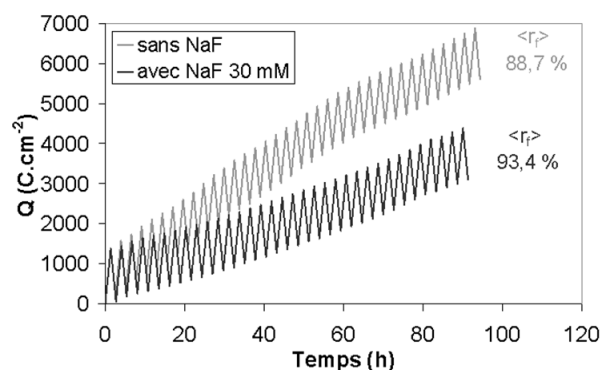


Figure III-38. Charge cumulée en fonction du temps et rendement faradique moyen $\langle r_f \rangle$ enregistrés pour le cyclage du PbO_2 sans NaF et avec NaF 30 mM. Electrolyte : $Pb(CH_3SO_3)_2$ 1 M + CH_3SO_3H 0,2 M. Densité de courant : $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. Temps de dépôt : 5000 s. Electrode : cylindre de graphite.

4.3.2.4. De la solubilité des ions fluorures en milieu Pb-AMS

La quantité d'ions fluorures qui peut être dissoute dans l'électrolyte est limitée par la solubilité du fluorure de plomb (PbF_2). La littérature rapporte que la limite de solubilité du PbF_2 en milieu aqueux est de 0,067 g pour 100 g d'eau [Han08], ce qui est équivalent à 5,5 mmol/L d'ions F^- . L'acide méthanesulfonique induit, de toute évidence, une solubilisation accrue du PbF_2 qui a été utilisé dans les exemples précédents à une hauteur de 30 mM sans précipitation.

Plus précisément, nous avons montré que la limite de solubilité du PbF_2 augmente linéairement avec la concentration en acide. La figure III-38 présente la concentration de NaF qui peut être ajoutée avant apparition du précipité blanc de PbF_2 , en solution Pb(II)-AMS à

1 mol/L de Pb(II) et en fonction de la concentration en AMS. Une régression linéaire donne, pour la gamme $0,15 \text{ M} < [\text{AMS}] < 0,7 \text{ M}$:

$$[\text{NaF}]_{\text{max}} \sim 0,33 [\text{AMS}] - 0,01 \quad (\text{III.7})$$

où les concentrations sont exprimées en mole par litre.

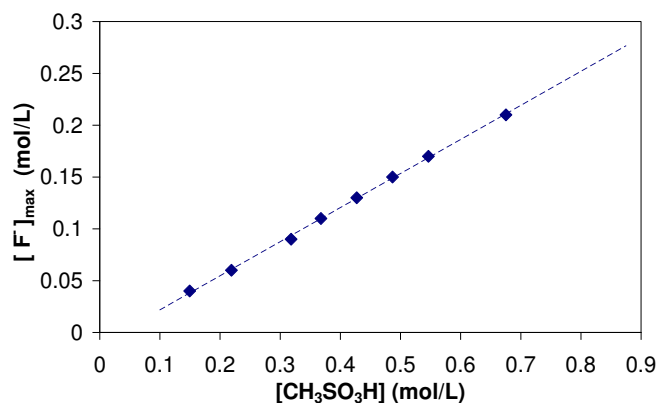


Figure III-39. Concentration maximale des ions fluorures en solution Pb-AMS avant précipitation du PbF₂, en fonction de la concentration en acide méthanesulfonique. Concentration en Pb(CH₃SO₃)₂ : 1 mol/L.

Si le fluor est utilisé en quantité significative dans l'électrolyte de batterie, ceci implique que du PbF₂ sera susceptible de précipiter aux faibles états de charge (à 0,2 mol/L d'acide, les ions F⁻ ne sont solubles qu'à hauteur de 55 mM). Avec l'acide relâché aux plus forts états de charge, les ions fluorures seront ressolubilisés. Il n'y a cependant aucun élément qui indique un quelconque effet délétère du PbF₂, et les cyclages réalisés en présence de celui-ci sur les cylindres de graphite (à [NaF] > 100 mM) ont parfaitement fonctionné. Un seul bémol pourrait être émis à l'utilisation du fluor : il s'agit de la présence de HF hautement toxique.

4.3.2.5. Effet du fluor sur la cyclabilité du plomb

L'effet bénéfique de l'addition de fluor à l'électrolyte étant clairement établi pour l'électrode positive de PbO₂, il faut s'assurer que celui-ci ne perturbe pas l'électrochimie du plomb à l'électrode négative. Des cyclages dépôt/dissolution de plomb ont donc également été effectués en cellule électrochimique sur les électrodes à disque de carbone vitreux.

La figure III-40 montre que la présence de fluor dans l'électrolyte peut interférer avec le cyclage du plomb dans le cas où la concentration en ions Pb²⁺ est faible. En effet, les deux réponses en potentiel présentées ont été enregistrées dans des électrolytes fluorés à 30 mM, de

même acidité (0,8 M), comprenant d'un côté (fig. III-40(a)) 0,2 M et de l'autre (fig. III-40(b)) 0,6 M de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. Le potentiel de l'électrode cyclée avec 0,2 M d'ions Pb^{2+} subit des sauts brutaux vers des valeurs très négatives pendant les phases de dépôt, ce qui n'est pas le cas avec 0,6 M de Pb^{2+} . Les rendements faradiques en sont considérablement affectés : 77,5 % dans le premier cas contre 98,2 % dans le second.

Ce phénomène se produit d'une manière similaire avec des teneurs plus faibles en fluor, même s'il semble quelque peu atténué à 10 mM, et disparaît en son absence. En maintenant la concentration en plomb autour de 0,5 mol/L et en diminuant cette fois la teneur en acide à 0,2 mol/L, les sauts de potentiel en dépôt ne sont pas observés en présence de NaF 30 mM. Ceci montre que le phénomène provient de l'association entre une faible concentration électrolytique en Pb^{2+} et la présence d'ions F^- .

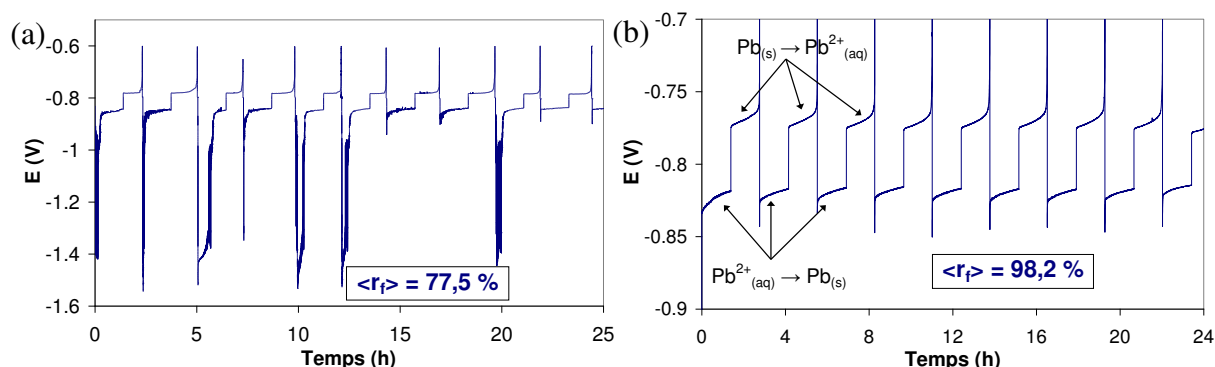


Figure III-40. Réponse en potentiel des cyclages $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$ sur disque de carbone vitreux dans deux électrolytes : (a) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,2 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M + NaF 30 mM ; (b) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,8 M + NaF 30 mM . Densité de courant : 40 mA.cm^{-2} .

Ces quelques expériences démontrent ainsi que les ions fluorures peuvent être incorporés avantageusement à l'électrolyte d'une batterie Pb/AMS. Si les ions $\text{Pb}(\text{II})$ sont en concentration suffisante dans l'électrolyte ($> 0,2 \text{ M}$), les rendements faradiques de l'électrode positive et la tenue du PbO_2 s'en trouveraient nettement améliorés sans effet rédhibitoire à l'électrode négative.

5. Conclusions

Cette étude consacrée au cyclage dépôt/dissolution du dioxyde de plomb en milieu acide méthanesulfonique en cellule à trois électrodes s'est proposée de combler certaines lacunes sur les connaissances fondamentales du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$, en particulier concernant

sa dissolution cathodique. Elle a également montré que certains additifs, connus par ailleurs pour d'autres applications du dioxyde de plomb ou dans d'autres électrolytes, peuvent être avantageusement incorporés à l'électrolyte Pb-AMS en vue d'améliorer l'adhérence du PbO_2 à l'électrode ou de le dissoudre plus complètement.

Concernant les mécanismes, il semble que l'incomplétude de dissolution du PbO_2 soit liée à la formation en phase solide d'oxydes intermédiaires non conducteurs, de type PbO_x , parallèlement à la réaction de dissolution $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$. Le PbO_x semble se former en surface aux faibles acidités et en profondeur aux fortes acidités. Dans ce dernier cas ($[\text{AMS}] > 1 \text{ mol/L}$), il peut y avoir passivation de l'électrode à chaque dissolution. L'accumulation du PbO_x conduit alors à l'arrêt plus ou moins prématuré du cyclage. Parmi les différents modes de gestion des dissolutions que nous avons testés – fin de dissolution à faible densité de courant, élimination de la chute du potentiel, courant pulsé –, aucun ne s'est montré à même d'endiguer la formation de PbO_x et donc l'accumulation de matière en cyclage. En revanche, l'élimination des chutes de potentiel en fin de dissolution en forte acidité peut prolonger le cyclage en évitant la passivation.

Les profils complexes du potentiel de recharge des batteries Pb-AMS peuvent se comprendre par une modification de la surface spécifique développée par le dioxyde de plomb liée à la formation de structures fortement poreuses. En faisant varier la densité de courant locale, la porosité influence la polarisation de l'électrode positive en cyclage galvanostatique. Il apparaît également que ces structures poreuses peuvent se retrouver piégées dans le matériau au cours des dépôts. Elles sont alors redécouvertes lors des périodes de dissolution suivantes en modifiant de nouveau la polarisation.

Parmi les additifs d'électrolytes que nous avons mis en œuvre, ceux couramment utilisés en batterie au plomb classique (bismuth, antimoine, étain, acide phosphorique) se sont révélés inutilisables en batterie Pb-AMS puisqu'ils inhibent les réactions de dépôt/dissolution du PbO_2 . En revanche, l'ajout d'ions fluorures (F^-) permet de rendre le PbO_2 plus adhérent sur la surface de l'électrode et d'éviter son décrochement en solution. Cet additif augmente aussi sensiblement les rendements faradiques, notamment par son action inhibitrice sur le dégagement d'oxygène. Pour que ses effets soient notables, des concentrations de plusieurs dizaines, voire d'une centaine de millimoles par litre peuvent être nécessaires. Les ions Fe^{2+} en concentration de 2 mM pourraient améliorer la dissolution du PbO_2 sans diminuer significativement les rendements faradiques. Des concentrations plus importantes (5 mM) ne sont en revanche pas compatibles avec une bonne cyclabilité.

Chapitre IV.

Modélisations hydrodynamique et électrochimique
d'un réacteur Pb-AMS à électrode positive
en « nid d'abeilles »

1. Introduction

L'idée de remplacer l'électrode positive plane d'un réacteur à circulation plomb soluble-AMS par une structure tridimensionnelle inspirée des nids d'abeilles est née, d'une part, des avantages potentiellement conférés par la forte surface développée par cette géométrie, et, d'autre part, de la possibilité de réaliser à coûts réduits ces électrodes en carbone vitreux à partir d'un protocole mis au point au laboratoire (protocole qui sera détaillé au dernier chapitre).

Le principal avantage que peut apporter une électrode positive à grande surface spécifique est, bien sûr, la diminution des surtensions d'activation relatives au couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ par une diminution de la densité de courant moyenne. Une plus grande surface implique aussi une plus grande quantité de PbO_2 déposé et donc une plus grande capacité potentielle de stockage. De plus, d'après les résultats du chapitre précédent, il semblerait que les plus faibles densités de courant limitent la formation du composé PbO_x à l'origine de l'accumulation des matières actives.

Ce chapitre est voué à la simulation numérique du mono-réacteur proposé pour accueillir l'électrode positive en nid d'abeilles. L'assemblage des électrodes est tout d'abord présenté, avec une étude théorique de la surface spécifique en fonction des dimensions caractéristiques des alvéoles constituant le nid d'abeilles (§ 2). Sont ensuite exposés les deux modèles numériques développés sous Comsol Multiphysics®, qui est un logiciel dédié à la résolution de plusieurs équations physiques simultanément (§ 3). Le premier est un modèle tridimensionnel stationnaire pour la simulation de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte au sein du réacteur. Le second, plus élaboré, est un modèle stationnaire bidimensionnel prenant en compte les processus électrochimiques élémentaires. Ce modèle comprend de nombreux paramètres expérimentaux (conductivité, cinétique) obtenus grâce à la réalisation d'expériences spécifiques. Enfin, nous exposons les différents résultats issus des deux modèles (§ 4). Avec le modèle hydrodynamique, nous étudions les répartitions des vitesses d'écoulement de l'électrolyte en fonction de différentes configurations d'alimentation et d'extraction de celui-ci. Le modèle électrochimique prédit, quant à lui, les répartitions des courants sur l'électrode positive ainsi que la tension en fonction de différents paramètres (dimensions du nid d'abeilles, composition de l'électrolyte...), afin d'optimiser le fonctionnement du système. Une liste des nombreux symboles utilisés est donnée à la fin du chapitre.

2. Présentation du réacteur à électrode positive « nid d'abeilles »

Le réacteur innovant principalement étudié dans cette thèse est constitué d'une électrode positive tridimensionnelle à structure « nid d'abeilles » prise en sandwich entre deux plaques planes jouant le rôle des électrodes négatives (figure IV-1(a)). La structure nid d'abeilles (figure IV-1(b)) se présente sous la forme d'un parallélépipède percés de nombreuses alvéoles hexagonales, ou canaux, juxtaposées les unes aux autres. Cette structure traversante permet le passage de l'électrolyte. L'assemblage de base « nid d'abeilles + deux plaques planes » constitue ainsi une mono-cellule pour la batterie Pb-AMS. C'est celui qui fait l'objet des simulations présentées dans ce chapitre.

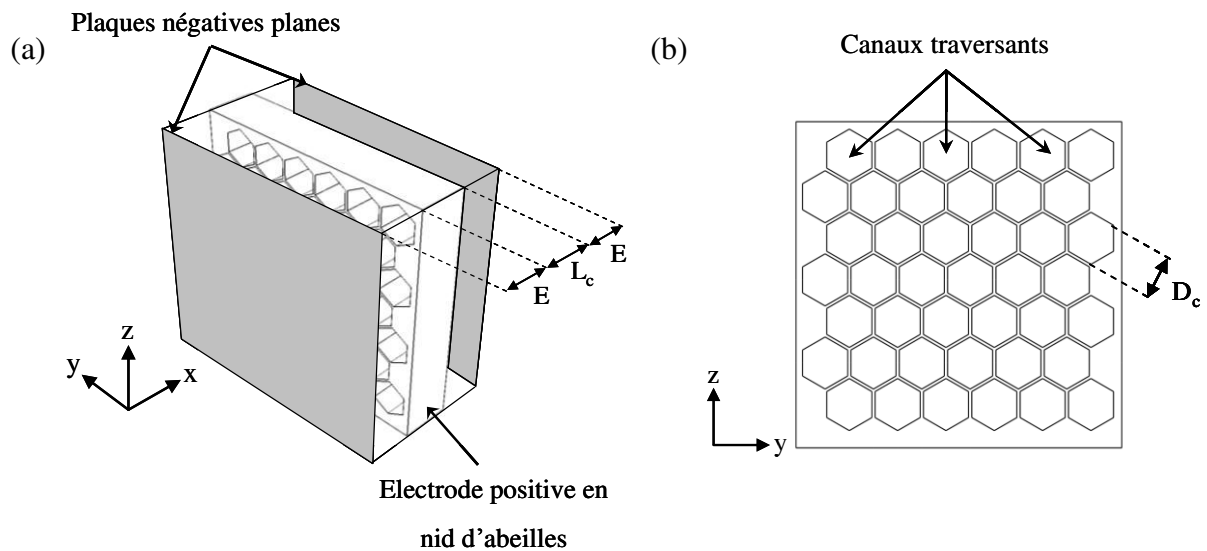


Figure IV-1. (a) Schéma de l'assemblage nid d'abeilles/électrodes planes proposé comme mono-cellule de batterie Pb-AMS ; (b) vue de face de l'électrode positive.

Comme il est présenté sur la figure IV-1, les dimensions caractéristiques du réacteur sont les suivantes :

- E : distance entre les plaques négatives et la surface (y,z) de l'électrode positive (distance inter-électrodes),
- L_c : longueur des canaux, équivalent à l'épaisseur de la structure positive le long de l'axe x ,
- D_c : distance entre deux côtés opposés des éléments hexagonaux de l'électrode positive, ou « diamètre » des canaux.

Nous calculons dans ce qui suit la surface développée par l'électrode positive et le rapport de surface entre les électrodes positive et négatives, en fonction des seules dimensions L_c et D_c .

La surface totale A^+ développée par l'électrode positive peut être estimée en multipliant le nombre N_c de canaux que celle-ci contient par la surface A_c développée par chacun de ces canaux (la surface développée par l'électrode dans les plans (y,z) est considérée comme négligeable) :

$$A^+ = N_c A_c \quad (IV.1)$$

La longueur des côtés des hexagones valant $D_c / \sqrt{3}$, le périmètre de l'hexagone est donc $6D_c / \sqrt{3}$ et la surface A_c s'exprime par :

$$A_c = \frac{6D_c L_c}{\sqrt{3}} \quad (IV.2)$$

Par ailleurs, en faisant l'hypothèse que l'électrode positive est quasi intégralement pavée d'hexagones, le nombre de canaux de l'électrode positive peut s'exprimer par la surface S du réacteur dans le plan (y,z) divisée par la surface $3D_c^2 / 2\sqrt{3}$ occupée par chaque hexagone dans ce même plan :

$$N_c = \frac{2\sqrt{3}S}{3D_c^2} \quad (IV.3)$$

La combinaison de (IV.1) avec (IV.2) et (IV.3) donne :

$$A^+ = \frac{4L_c S}{D_c} \quad (IV.4)$$

Le rapport de surface R_A entre l'électrode positive et les électrodes négatives, ou aire spécifique, s'exprime alors simplement :

$$R_A = \frac{A^+}{2S} = \frac{2L_c}{D_c} \quad (IV.5)$$

R_A est une grandeur fondamentale pour le réacteur puisque c'est elle qui détermine le rapport des densités de courant entre les électrodes négatives et l'électrode positive, quelle que soit la taille de la cellule (elle ne dépend que de la longueur L_c de l'électrode positive et la largeur D_c des alvéoles). La densité de courant moyenne à l'électrode positive sera ainsi réduite du facteur R_A par rapport à celle aux électrodes négatives. Des canaux plus longs et/ou plus fins donneront un rapport de surface R_A plus grand et une densité de courant d'autant plus faible à l'électrode positive, et inversement.

3. Présentation des modèles

3.1. Modèle hydrodynamique 3D

L'écoulement de l'électrolyte peut jouer un rôle significatif dans les performances du réacteur. En effet, un mauvais apport d'espèces actives peut entraîner une limitation des réactions se traduisant par des surtensions de concentrations supplémentaires. Avant de modéliser les processus électrochimiques, appréhender la circulation fluide par un modèle à trois dimensions représentatif du réacteur peut permettre d'optimiser le positionnement des zones d'injection et d'extraction de l'électrolyte, ainsi que son débit, de manière à obtenir une distribution uniforme d'électrolyte.

3.1.1. Géométrie

La géométrie créée dans Comsol pour la modélisation fluide est représentée en figure IV-2. Pour simplifier la construction de l'électrode positive, les canaux ont été choisis de section carrée et sont empilés les uns au-dessus des autres à la manière d'un quadrillage. La structure comporte 64 canaux (8 en largeur et 8 en hauteur) et est incluse dans une boîte de même hauteur dont les deux côtés parallèles au plan (y,z) représentent les plaques négatives.

Les canaux ont une section de 0,5 cm x 0,5 cm, une longueur de 1,5 cm et l'espace inter-électrodes est de 0,5 cm. Les parois séparant les canaux sont quant à elles d'épaisseur négligeable (0,3 mm). Le réacteur a ainsi une section d'environ 4 cm x 4 cm dans le plan (y,z) pour un volume interne approximatif de 40 cm³.

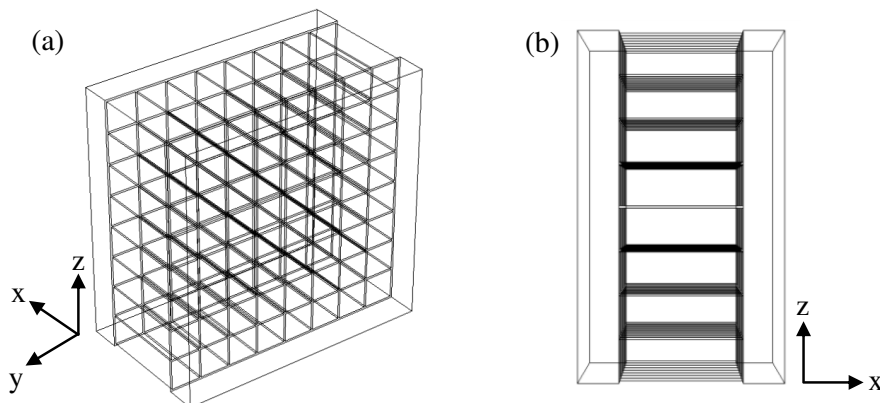


Figure IV-2. Géométrie créée sous Comsol pour la modélisation fluide du réacteur à électrode positive en nid d'abeilles : (a) vue de profil ; (b) vue de côté dans le plan (x,z).

3.1.2. Configurations d'injection/extraction étudiées

Pour que le fluide puisse traverser la structure en nid d'abeilles, l'entrée et la sortie doivent être situées de part et d'autre de celle-ci, c'est-à-dire de part et d'autre du plan (y,z) médian. Dans la figure IV-2(b), si l'électrolyte rentre dans l'espace inter-électrodes de gauche, il doit ressortir dans l'espace inter-électrodes de droite. De plus, les zones d'extraction sont à placer nécessairement dans la partie supérieure de la cellule pour que l'électrolyte puisse remplir la totalité du volume. En revanche, le ou les point(s) d'injection peuvent être localisés, à priori, à n'importe quelle hauteur de la cellule.

Ces considérations ont conduit à simuler trois configurations différentes d'entrée/sortie de l'électrolyte (voir figure IV-3) :

- configuration (1) : dans le plan (x,z), un seul point d'entrée circulaire situé en bas du réacteur et un seul point de sortie circulaire situé à l'opposé en haut,
- configuration (2) : dans le plan (x,z), deux points d'entrée circulaires en vis-à-vis en bas de la cellule et deux points de sorties circulaires en vis-à-vis en haut,
- configuration (3) : des entrées en vis-à-vis réparties sur toute la hauteur de cellule dans le plan (x,z) et une sortie répartie sur toute la longueur de cellule dans le plan (x,y).

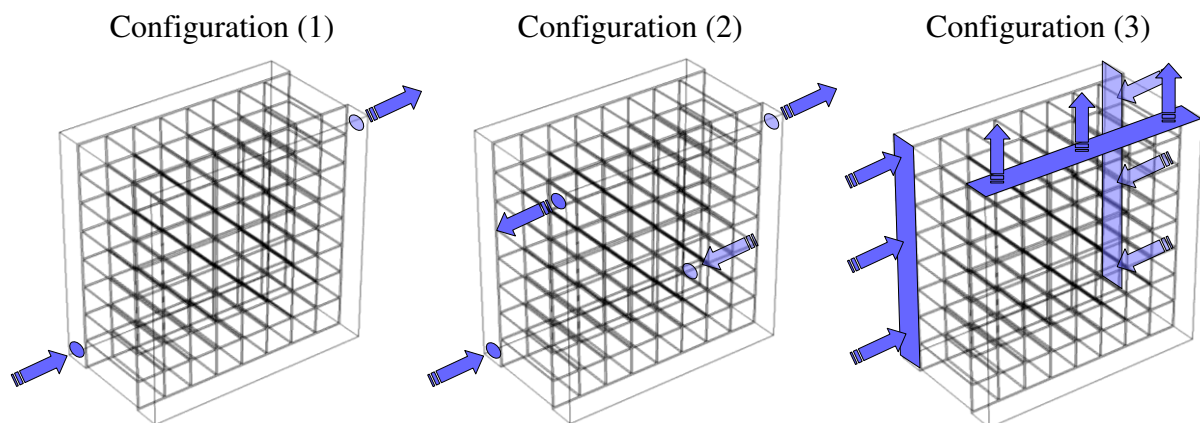


Figure IV-3. Entrées et sorties de l'électrolyte dans les trois configurations considérées pour la modélisation de l'écoulement.

3.1.3. Equations

La vitesse d'écoulement du fluide au sein du réacteur est modélisée en état stationnaire par l'équation de Navier-Stokes combinée à une condition d'incompressibilité pour le fluide :

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \mu \nabla^2 \vec{u} \quad (\text{IV.6})$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{IV.7})$$

où \vec{u} est le vecteur vitesse en chaque point du fluide, p la pression, ρ la masse volumique et μ la viscosité dynamique du fluide. ∇ (nabla) représente les dérivées spatiales : il s'agit du gradient quand il s'applique à un scalaire et de la divergence quand il s'applique à un vecteur. La masse volumique et la viscosité du fluide sont prises égales à celles de l'eau (1000 kg/m³ et 0,001 Pa.s, respectivement).

Pour résoudre le système, deux conditions aux limites sont nécessaires. D'une part la vitesse du fluide est fixée (valeur u_e) sur les domaines d'injection et d'autre part la pression est fixée arbitrairement à zéro aux domaines de sortie.

Afin de comparer l'écoulement dans les trois configurations proposées, il a été choisi de se référer à un débit d'entrée constant Q_e . Le débit d'entrée est le produit de la vitesse d'entrée u_e par la surface d'entrée S_e :

$$Q_e = u_e S_e \quad (\text{IV.8})$$

La vitesse d'entrée u_e est donc fixée dans chaque configuration en fonction du débit désiré et de la surface des zones d'injection.

Afin de rapporter le débit au volume du réacteur, un temps de renouvellement t_r de la cellule en électrolyte est défini comme le temps nécessaire pour injecter un volume d'électrolyte équivalent au volume V_c de la cellule (40 cm³). Ainsi :

$$t_r = \frac{V_c}{Q_e} \quad (\text{IV.9})$$

3.2. Modèle 2D des processus électrochimiques

3.2.1. Géométrie et grandeurs caractéristiques

Modéliser l'ensemble des processus électrochimiques dans une représentation tridimensionnelle du réacteur est quasiment impossible avec un ordinateur standard au vu du

grand nombre d'équations à résoudre simultanément sur une quantité très importante de mailles. Pour réduire le temps de calcul, une représentation bidimensionnelle simplifiée de la cellule a été créée.

Dans ce modèle, dont un exemple est donné figure IV-4, la structure nid d'abeilles est représentée au centre par un empilement de plans horizontaux parallèles de faible épaisseur (0,2 mm) constituant les parois des canaux. Ils sont reliés artificiellement à leurs extrémités par des éléments verticaux permettant le passage du courant électronique d'une paroi à l'autre tout en laissant passer l'électrolyte. Les plaques négatives verticales (épaisseur : 0,5 mm) sont placées symétriquement de part et d'autre des canaux. L'électrolyte est injecté dans l'espace inter-électrodes situé en bas à gauche et ressort à l'opposé. Cette représentation peut être assimilée à une tranche verticale, selon (x,z), du réacteur de la figure IV-2 dans le cas où l'électrolyte serait injecté dans l'espace inter-électrodes de la face (x,y) basse et extrait à l'opposé, sur la face (x,y) haute.

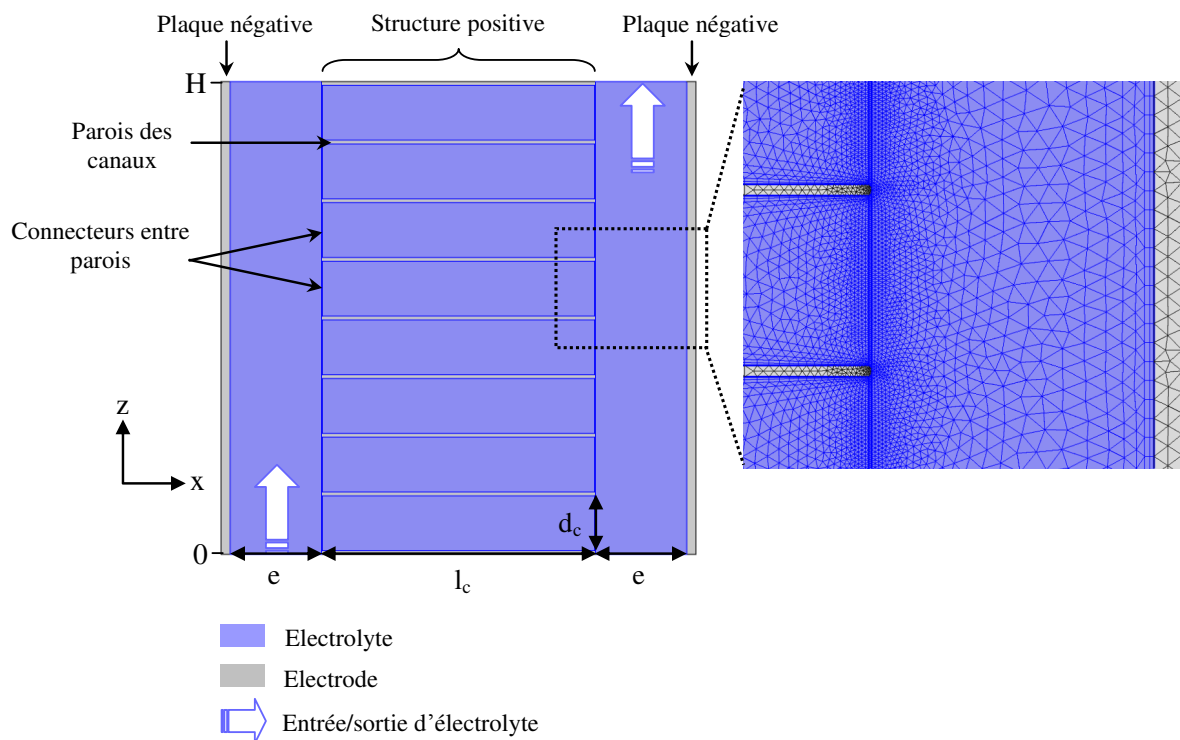


Figure IV-4. Représentation bidimensionnelle et maillage du réacteur à électrode positive en nid d'abeilles pour la modélisation des processus électrochimiques.

Comme il apparaît sur la figure IV-4, les grandeurs caractéristiques du réacteur 2D sont nommées par les mêmes lettres que le réacteur 3D (voir § 2) mais en typologie

minuscule. Ainsi, la longueur des canaux, leur diamètre et la distance inter-électrodes sont respectivement représentés par l_c , d_c et e .

De même que nous avons défini le rapport de surface R_A entre les électrodes positive et négative pour le réacteur 3D, nous allons définir un rapport r_1 de longueur d'interfaces pour la représentation 2D, en négligeant, une fois encore, l'épaisseur des parois des canaux. D'une part, la longueur totale l^+ de l'interface électrode positive/électrolyte développée par les canaux est donnée par :

$$l^+ = 2n_c l_c \quad (\text{IV.10})$$

avec n_c le nombre de canaux dans la représentation 2D. D'autre part, la longueur l^- des interfaces électrodes négatives/électrolytes vaut deux fois la hauteur H du réacteur, H pouvant être approximé par le produit du nombre de canaux n_c par leur hauteur d_c :

$$l^- = 2H = 2n_c d_c \quad (\text{IV.11})$$

Le ratio entre les longueurs l^+ et l^- est donc donné par :

$$r_1 = \frac{l^+}{l^-} = \frac{l_c}{d_c} \quad (\text{IV.12})$$

En comparant l'équation (IV.12) à l'équation (IV.5), on constate que le rapport r_1 est deux fois plus petit que le rapport surfacique réel R_A du réacteur. Or, afin de garantir que les grandeurs modélisées (distributions de courant, tension...) aient un sens, il convient que le rapport des densités de courant moyennes entre les deux électrodes soit le même dans le modèle 2D que dans le cas réel. Pour ce faire, nous avons choisi de diminuer par deux le diamètre réel des canaux dans la représentation 2D de manière à garantir l'égalité $r_1 = R_A$. Ainsi la modélisation d'un nid d'abeilles ayant les dimensions L_c et D_c se fera en 2D avec les dimensions $l_c = L_c$ et $d_c = D_c / 2$.

3.2.2. Hypothèses

Nous faisons l'hypothèse d'un volume infini d'électrolyte de telle manière que les espèces actives entrent dans la cellule avec une concentration constante. La résolution consiste à trouver les solutions stationnaires des équations décrites au paragraphe 3.2.3.1. Ces solutions représentent un instantané du fonctionnement du système. Pour simuler l'évolution de l'état de charge de la batterie, les concentrations et les paramètres qui varient avec elles

(cinétique, conductivité de l'électrolyte...) sont modifiés pas par pas. Cinq concentrations ont ainsi été considérées, comprises entre $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M (faible état de charge) et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,6 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1,05 M (état de charge d'environ 40 %).

A l'électrode positive, les réactions de formation d'oxygène en charge et d'oxydes de type PbO_x en décharge sont considérées comme négligeables. Les courbes cinétiques présentées en partie 3.2.5.3 sont ainsi considérées comme étant exclusivement associées à la formation et à la dissolution du PbO_2 . De plus, les changements de surface spécifique de ce dernier (cf. chapitre III, § 2.2) ne sont pas considérés dans le modèle, du fait de leur grande complexité et de la difficulté de les prédire théoriquement. De ce fait, les solutions renvoyées (distributions de courant, tension) correspondent aux moments du cyclage où le PbO_2 présente une structure compacte en surface, c'est-à-dire en fin de charge et en début de décharge.

Enfin, l'épaisseur des dépôts de matière est considérée comme négligeable par rapport aux dimensions du réacteur. L'accumulation des dépôts, qui n'est pas facilement prévisible, est également exclue, et les simulations correspondent donc aux premiers cycles de la batterie.

3.2.3. Equations et conditions aux limites

Les équations classiques du transport fluidique et du transport des charges (espèces ioniques et électroniques) ont été appliquées aux différents domaines du réacteur afin de prédire les distributions interfaciales de courant et la tension de la cellule en fonction de différents paramètres (courant appliqué, composition d'électrolyte, dimensions du réacteur, etc...).

3.2.3.1. Equations fondamentales

Tout d'abord, l'écoulement du fluide est représenté comme précédemment par l'équation stationnaire de Navier-Stokes avec condition d'incompressibilité (équations (IV.6) et (IV.7)). Les paramètres du fluide (masse volumique et viscosité dynamique) sont ceux de l'eau.

Le transport de chaque espèce ionique i ($i = \text{Pb}^{2+}$, H^+ , ou CH_3SO_3^-) est gouverné par l'équation de Nernst-Planck dans laquelle les trois termes de diffusion, migration et convection ont été inclus :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i - \frac{z_i c_i D_i F}{RT} \vec{\nabla} \phi + c_i \vec{u} \quad (\text{IV.13})$$

où \vec{J}_i représente le flux molaire de l'espèce i par unité de surface ou densité de flux (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), c_i sa concentration, D_i son coefficient de diffusion, z_i sa charge, et où ϕ est le potentiel ionique de la solution, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. En régime stationnaire et en l'absence de source et de puits d'espèces, un bilan de matière se traduit par une divergence nulle du flux de chaque espèce, soit :

$$-\nabla \vec{J}_i = D_i \nabla^2 c_i + \frac{z_i D_i F}{RT} \nabla(c_i \vec{\nabla} \phi) - \vec{u} \cdot \vec{\nabla}(c_i) = 0 \quad (\text{IV.14})$$

Avec la condition d'électroneutralité ($\sum_i z_i c_i = 0$), la densité de courant \vec{j} dans l'électrolyte s'écrit :

$$\vec{j} = F \sum_i z_i \vec{J}_i = -\frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 c_i D_i \vec{\nabla} \phi - F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} c_i \quad (\text{IV.15})$$

De manière similaire au bilan de matière (IV.14), un bilan de charge conduit à une divergence nulle de la densité de courant électrolytique (aucun courant ne se crée ab nihilo en solution) :

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{IV.16})$$

qui conduit l'équation (V.15) à :

$$\nabla \cdot \left(\frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 c_i D_i \vec{\nabla} \phi \right) + F \sum_i z_i D_i \nabla^2 c_i = 0 \quad (\text{IV.17})$$

Dans cette équation, le terme $\frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 c_i D_i$ représente la conductivité ionique κ (en S.m^{-1}) de l'électrolyte. L'équation (IV.17) peut alors s'écrire :

$$\nabla(\kappa \vec{\nabla} \phi) + F \sum_i z_i D_i \nabla^2 c_i = 0 \quad (\text{IV.18})$$

Pour faire converger plus rapidement le calcul, il a été raisonnablement supposé que la conductivité reste constante dans l'ensemble du domaine électrolytique. Sa valeur a été mesurée expérimentalement pour les différentes compositions d'électrolyte considérées dans cette étude (voir § 3.2.5.1).

Dans les électrodes, une loi d'ohm relie la densité de courant électronique \vec{j}_s à la variation du potentiel V et à la conductivité électronique σ :

$$\vec{j}_s = -\sigma \vec{\nabla} V \quad (\text{IV.19})$$

Les conductivités σ^+ de l'électrode positive et σ^- de l'électrode négative ont été prises aux valeurs (reportées dans la littérature) de la conductivité du plomb et du dioxyde de plomb, respectivement.

Au total, les inconnues à déterminer sont au nombre de huit. Il s'agit de la vitesse \vec{u} et de la pression p du fluide, des trois concentrations $c_{\text{Pb}^{2+}}$, c_{H^+} et $c_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}$, du potentiel de la phase liquide ϕ et des deux potentiels de phase solide V^+ et V^- . Toutes les autres grandeurs se déduisent de ces variables. Elles sont associées aux huit équations fondamentales (IV.6), (IV.7), (IV.14) pour les trois espèces, (IV.18), et (IV.19) pour les deux électrodes.

Le tableau IV-1 résume les valeurs des différents paramètres (σ^+ , σ^- , D_i , μ , ρ) restant inchangés dans toutes les simulations.

Tableau IV-1. Valeurs des constantes du modèle. Les conductivités et les coefficients de diffusion sont tirés de [Han08].

Symbole	Grandeur	Valeur
σ^+	Conductivité de l'électrode positive	10^5 S.m^{-1*}
σ^-	Conductivité de l'électrode négative	$4,8 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1**}$
$D_{\text{Pb}^{2+}}$	Coefficient de diffusion des ions Pb^{2+}	$0,94 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{H^+}	Coefficient de diffusion des ions H^+	$9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-}$	Coefficient de diffusion des ions CH_3SO_3^-	$1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
μ	Viscosité dynamique de l'électrolyte	10^{-3} Pa.s
ρ	Masse volumique de l'électrolyte	10^3 kg.m^{-3}

* Conductivité du $\alpha\text{-PbO}_2$

** Conductivité du Pb

3.2.3.2. Conditions aux limites

L'électrolyte pénètre dans le réacteur avec une vitesse fixée à u_e dans la direction z et avec des concentrations c_i constantes pour toutes les espèces. Des conditions de non-glissement (vitesse nulle du fluide : $\vec{u} = 0$) sont appliquées aux interfaces liquide/solide. La pression du liquide, de même que le flux des espèces ($-D_i \vec{\nabla} c_i$), sont fixés à zéro sur la frontière de sortie.

La vitesse (i.e. la densité flux) de consommation des espèces électroactives (Pb^{2+} et H^+) aux interfaces électrode/électrolyte est proportionnelle à la densité de courant faradique. Celle-ci est égale (à un signe près) à la composante de la densité de courant ionique ou

électronique dans la direction perpendiculaire à l'interface. A l'électrode positive, les ions Pb^{2+} sont consommés et les ions H^+ sont produits pendant la charge, et vice versa pendant la décharge. A l'électrode négative, seuls les ions Pb^{2+} interviennent : ils sont consommés en charge et produits en décharge. Les stoechiométries associées aux demi-réactions d'électrodes donnent :

- aux interfaces électrode positive/électrolyte :

$$-\vec{J}_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \vec{n} = \frac{j^+}{2F}, \quad (\text{IV.20})$$

$$-\vec{J}_{\text{H}^+} \cdot \vec{n} = -2 \frac{j^+}{F} \quad (\text{IV.21})$$

- aux interfaces électrode négative /électrolyte :

$$-\vec{J}_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \vec{n} = -\frac{j^-}{2F}, \quad (\text{IV.22})$$

$$-\vec{J}_{\text{H}^+} \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{IV.23})$$

avec j^+ et j^- les densités de courant faradique aux électrodes (+) et (-) respectivement, et \vec{n} le vecteur normal à la surface, orienté vers l'électrolyte. La densité de flux des anions CH_3SO_3^- est fixée à zéro à toutes les interfaces.

Des relations classiques de cinétique électrochimique sont utilisées aux interfaces électrode/électrolyte pour relier les courants faradiques aux surtensions d'électrodes. Pour traiter le cas le plus général, des relations de Butler-Volmer avec facteurs de concentrations (correspondant à une distribution tertiaire de courant) ont été introduites :

- à l'électrode positive :

$$j^+ = i_0^+ \left(\frac{c_{\text{Pb}^{2+}}}{c_{\text{Pb}^{2+}}^*} e^{\alpha_0^+ n^+ f \eta^+} - \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}^*} e^{-\alpha_r^+ n^+ f \eta^+} \right) \quad (\text{IV.24})$$

- à l'électrode négative :

$$j^- = i_0^- \left(e^{\alpha_0^- n^- f \eta^-} - \frac{c_{\text{Pb}^{2+}}}{c_{\text{Pb}^{2+}}^*} e^{-\alpha_r^- n^- f \eta^-} \right) \quad (\text{IV.25})$$

où i_0 est la densité de courant d'échange, α_0 et α_r les facteurs de symétrie dans le sens de l'oxydation et de la réduction, respectivement, n le nombre d'électrons impliqués dans les demi-réactions (2 dans chaque cas), f est le rapport F/RT , η est la surtension d'électrode, et

$c_{\text{Pb}^{2+}}$ et c_{H^+} [resp. $c_{\text{Pb}^{2+}}^*$ et $c_{\text{H}^+}^*$] sont les concentrations en plomb et en protons à l'interface électrode/solution [resp. dans le volume de l'électrolyte].

Les surtensions d'électrodes sont définies par :

$$\eta^+ = V^+ - E_{\text{th}}^+ - \phi \quad (\text{IV.26})$$

à l'électrode positive et par :

$$\eta^- = V^- - E_{\text{th}}^- - \phi \quad (\text{IV.27})$$

à l'électrode négative. E_{th}^+ et E_{th}^- sont les potentiels thermodynamiques respectifs des électrodes positive et négative.

De manière à rendre le modèle le plus prédictif possible, les paramètres cinétiques α_o , α_r , et i_0 ainsi que les potentiels thermodynamiques ont été estimés expérimentalement pour chaque composition d'électrolyte (voir § 3.2.5).

Le réacteur est simulé en fonctionnement galvanostatique. Pour cela, le courant est appliqué aux frontières supérieure ($z = H$) et inférieure ($z = 0$) de la structure positive. La densité de courant à appliquer sur ces segments, étant donné leur longueur, est reliée à la densité de courant moyenne désirée à la positive, $\langle j^+ \rangle$, ou à celle désirée à la négative, $\langle j^- \rangle$, par :

$$j_s^+(z=0, z=H) = n_c \langle j^+ \rangle = n_c \frac{\langle j^- \rangle}{r_l} \quad (\text{IV.28})$$

Aux interfaces électrode positive [resp. électrodes négatives]/électrolyte, la valeur normale du courant électrolytique \vec{j} est fixée au courant faradique j^+ [resp. j^-]. Pour compléter les conditions aux limites du système, les électrodes négatives sont fixées à leur potentiel thermodynamique à l'extrémité supérieure :

$$V^-(z=H) = E_{\text{th}}^- \quad (\text{IV.29})$$

Les valeurs absolues de ϕ , V^+ and V^- n'ont pas de sens en elles-mêmes ; seule la différence $V^+ - V^-$, qui représente la tension de la cellule U , est significative. Celle-ci est estimée en utilisant les potentiels des frontières supérieures des électrodes :

$$U = V^+(z=H) - V^-(z=H) \quad (\text{IV.30})$$

La tension de la cellule sous courant est l'addition de sa tension nominale ($E_{\text{th}}^+ - E_{\text{th}}^-$) avec les surtensions d'électrodes et les chutes ohmiques :

$$U = E_{th}^+ - E_{th}^- + \langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle + \langle \phi^+ \rangle - \langle \phi^- \rangle \quad (IV.31)$$

où $\langle \eta^+ \rangle$ [resp. $\langle \eta^- \rangle$] représente les surtensions moyennes de l'électrode positive [resp. négative] et $\langle \phi^+ \rangle$ [resp. $\langle \phi^- \rangle$] le potentiel ionique moyen sur les interfaces électrode positive [resp. négative] / électrolyte.

3.2.4. Détails numériques

Les équations et les conditions aux limites sont définies sur les différents domaines à l'aide des modules prédéfinis par Comsol. Les modules Laminar flow et Electronic Currents sont utilisés pour la mise en place des équations du fluide (IV.6) et (IV.7) et des équations de transport de charges (IV.18) et (IV.19) dans les phases liquides et solides. L'équation de transport de masse (IV.14) est définie manuellement dans le domaine électrolytique pour chaque espèce à l'aide de l'outil Coefficient Form PDE ('Partial Differential Equation').

Un maillage fin est défini par l'outil physics-controlled mesh qui assure un raffinement des mailles sur les interfaces liquide/solide associées à des forts gradients de variables (cf. fig. IV-4). Le nombre de mailles ramené au nombre de canaux est d'environ 5000.

Du fait du couplage monodirectionnel existant entre l'hydrodynamique et l'électrochimie (l'écoulement influence le transport des ions mais la réciproque est fausse), la résolution des équations se fait en deux temps. Les équations de Navier-Stokes sont tout d'abord résolues et le vecteur vitesse est injecté dans l'équation (IV.14) qui est résolue dans un second temps avec les autres équations associées aux processus électrochimiques. Le temps nécessaire à la résolution est ainsi considérablement réduit.

Les solveurs non-linéaires utilisés pour toutes les équations sont de type couplés. Les solveurs linéaires sont de type direct : il s'agit du Pardiso pour les équations de la fluidique et du MUMPS pour les équations électrochimiques (réglages par défaut). Le critère de convergence (erreur $< 10^{-3}$) est atteint après une quinzaine de secondes et cinq itérations pour la résolution du champ de vitesse et les variables relatives à l'électrochimie sont résolues en quelques minutes au bout de dix à quinze itérations.

3.2.5. Détermination expérimentale des paramètres du modèle

Cette section présente les expériences qui ont été conduites en cellule à trois électrodes pour l'estimation de certains paramètres-clés du modèle. Il s'agit de la conductivité κ de l'électrolyte, des différents paramètres cinétiques des deux demi-réactions (α_o , α_r , et i_0) et des potentiels thermodynamiques des électrodes. Ces paramètres ont été estimés en fonction de différentes compositions d'électrolyte. Il est à noter que les valeurs absolues des potentiels des courbes cinétiques ainsi que des potentiels thermodynamiques E_{th}^+ et E_{th}^- peuvent être biaisées par la présence d'un potentiel de jonction entre l'électrode de référence Ag|Ag₂SO₄ et l'électrolyte. Cependant, cet éventuel potentiel de jonction disparaît dans la différence $E_{th}^+ - E_{th}^-$ prise en compte dans la tension de cellule.

3.2.5.1. Conductivités électrolytiques

La conductivité des électrolytes a été mesurée à l'aide d'une sonde pHenomenal CO11 à deux électrodes de graphite. Celle-ci est sollicitée en spectroscopie d'impédance, par application d'un signal de tension d'amplitude 5 mV sur la gamme de fréquence 65 kHz-0,1 Hz. La résistance de l'électrolyte est obtenue par l'intersection du spectre complexe avec l'axe des abscisses ; la constante de cellule ($k = 0,84 \text{ cm}^{-1}$) permet de remonter à la conductivité.

La figure IV-5 rapporte les valeurs de conductivité mesurées dans 30 compositions d'électrolyte différentes, s'étalant dans les gammes 0-1,5 mol/L pour le méthanesulfonate de plomb et 0,1-1,5 M pour l'acide méthanesulfonique. Comme il peut être constaté, la conductivité augmente fortement avec la quantité d'acide. D'autre part, elle est légèrement diminuée quand la concentration en plomb augmente. Ces évolutions sont en accord avec les mesures de l'équipe de l'université de Southampton [Haz04].

Une relation empirique de la conductivité en fonction des deux concentrations d'espèces a été extraite de ces trente mesures par la méthode des moindres carrés :

$$\kappa \approx -4.23c_{Pb^{2+}}^2 + 9.89c_{Pb^{2+}} - 2.28c_{H^+}^2 + 23.75c_{H^+} - 7.55c_{Pb^{2+}}c_{H^+} + 2.12 \quad (IV.32)$$

où κ est exprimée en S/m et les concentrations $c_{Pb^{2+}}$ et c_{H^+} en mol/L. Cette relation a été utilisée dans l'équation (IV.18) pour simuler le réacteur à des compositions d'électrolyte non mesurées expérimentalement.

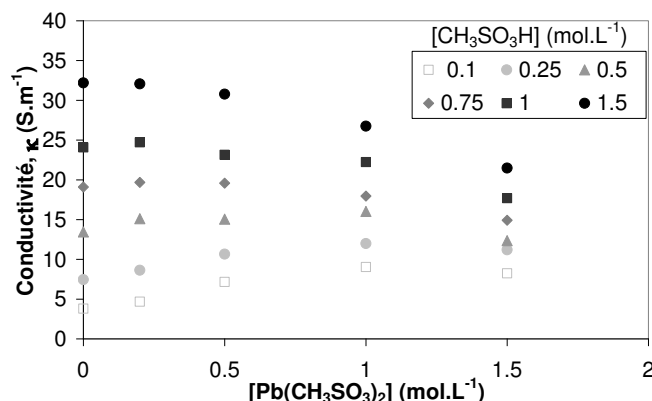


Figure IV-5. Evolution de la conductivité des électrolytes en fonction de leur teneur en méthanesulfonate de plomb et en acide méthanesulfonique.

3.2.5.2. Potentiels thermodynamiques

Les potentiels thermodynamiques d'électrodes sont en général estimés, dans la modélisation des systèmes électrochimiques, par l'équation de Nernst. Dans le cas présent, il s'est avéré que cette équation ne représentait pas justement l'évolution des données expérimentales. Il a donc été préféré une approche expérimentale d'estimation de ces potentiels, susceptible de rendre une meilleure prédiction des tensions de cellules par le modèle.

Dans le cas du couple Pb^{2+}/Pb , le potentiel thermodynamique relatif à une composition d'électrolyte est obtenu simplement par le potentiel d'abandon d'une électrode de plomb dans cet électrolyte. Les valeurs de E_{th}^- ainsi obtenues dans les cinq électrolytes principaux de l'étude sont présentées en tableau IV-2.

Dans le cas du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$, le potentiel d'abandon d'une électrode de PbO_2 ne représente cependant pas le potentiel thermodynamique. En effet, les potentiels standards respectifs des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V vs. H^+/H_2) et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ (1,46 V vs. H^+/H_2) donnent lieu à la réaction spontanée de l'eau avec le PbO_2 avec formation de Pb^{2+} et d'oxygène. Ce phénomène avait déjà été évoqué par Pletcher et al. [Ple05]. Le potentiel d'équilibre de l'électrode, qui est atteint longtemps après le dépôt de PbO_2 (environ 1 h) est en réalité un potentiel mixte, plus faible que le potentiel thermodynamique. Les valeurs de E_{th}^+ , présentées dans le tableau IV-2 avec les potentiels d'abandon, ont été estimées par l'intersection des droites de Tafel dans les tracés cinétiques présentés ci-après (fig. IV-7(b)).

3.2.5.3. Paramètres cinétiques

- Système Pb^{2+}/Pb :

Le système Pb^{2+}/Pb est connu pour être totalement réversible comme nous l'avons vu au chapitre I. Les surtensions à l'électrode négative pourraient raisonnablement être considérées comme négligeables, et une valeur de i_0^- pourrait ainsi être prise arbitrairement très élevée. Cependant, puisque qu'aucune étude cinétique n'est reportée dans la littérature pour ce couple, il est apparu intéressant de donner un ordre de grandeur des paramètres associés pour les introduire dans les simulations sous Comsol.

Les courbes cinétiques associées au couple Pb^{2+}/Pb ont été obtenues par balayage cathodique (dépôt) puis anodique (dissolution) de la tension de l'électrode à disque tournant. La figure IV-6 présente la courbe densité de courant vs. potentiel obtenue en électrolyte $Pb(CH_3SO_3)_2$ 0,5 M + CH_3SO_3H 0,5 M après correction des chutes ohmiques. Dans la branche anodique, le courant évolue très rapidement vers des valeurs élevées. Dans la branche cathodique, le courant est limité par la diffusion des ions Pb^{2+} et converge vers une valeur proche de -70 mA/cm².

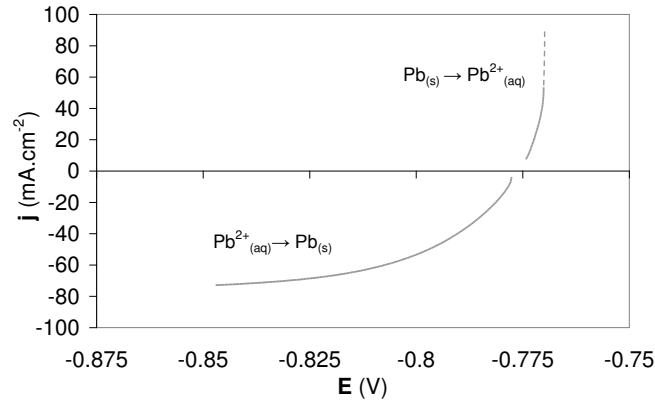


Figure IV-6. Courbe de polarisation du couple Pb^{2+}/Pb sur électrode à disque tournant (100 tr/min) en électrolyte $Pb(CH_3SO_3)_2$ 0,5 M + CH_3SO_3H 0,5 M + 5 mM d'additif HDTMA.

Pour la partie cathodique, la concentration interfaciale $c_{Pb^{2+}}$ en Pb^{2+} peut s'exprimer en fonction de la concentration $c_{Pb^{2+}}^*$ dans le volume, de la densité de courant d'électrode j et du courant limite de diffusion j_l :

$$c_{Pb^{2+}} = c_{Pb^{2+}}^* \left(1 - \frac{j}{j_l}\right) \quad (IV.33)$$

La densité de courant peut alors s'écrire à partir des équations (IV.25) et (IV.33) :

$$j = i_0^- (e^{\alpha_0^- n^- f \eta^-} - (1 - \frac{j}{j_1}) e^{-\alpha_r^- n^- f \eta^-}) \quad (IV.34)$$

qui devient, par simplification :

$$j = \frac{i_0^- (e^{2\alpha_0^- f \eta^-} - e^{-2\alpha_r^- f \eta^-})}{1 - \frac{i_0^-}{j_1} e^{-2\alpha_r^- f \eta^-}} \quad (IV.35)$$

D'autre part, la densité de courant d'échange peut s'écrire en introduisant la constante de réaction k_0 :

$$i_0^- = 2Fk_0 (c_{Pb^{2+}}^*)^{\alpha_0^-} \quad (IV.36)$$

Un ajustement par les moindres carrés de la courbe de polarisation cathodique, basé sur les équations (IV.35) et (IV.36), permet d'obtenir une estimation des paramètres cinétiques. L'approximation $\alpha_0^- + \alpha_r^- = 1$ a été faite pour réduire le nombre de degrés de liberté. Plusieurs courbes cathodiques ont été enregistrées dans différentes compositions d'électrolyte et à différentes vitesses de rotation du disque tournant. La moyenne obtenue pour les paramètres sont les suivantes : $k_0 \sim 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $\alpha_0^- \sim 0,78$ ($\alpha_r^- \sim 0,22$). Les valeurs de i_0^- utilisées dans l'équation de Butler-Volmer (IV.25) et correspondant aux cinq électrolytes principaux du modèle sont résumées dans le tableau IV-2.

- Système PbO₂/Pb²⁺ :

Les courbes cinétiques associées au dioxyde de plomb ont été enregistrées point par point en condition stationnaire, sur l'électrode à disque tournant. Le protocole de mesure est le suivant :

- (1) application d'un courant constant de dépôt de 2 mA/cm² pendant 100 s
→ enregistrement du potentiel,
- (2) application du même courant constant en dissolution (-2 mA/cm²) pendant 25 s
→ enregistrement du potentiel,
- (3) répétitions des étapes (1) et (2) à des courants supérieurs (4, 6, ..., 50 mA/cm²).

Les temps relatifs des périodes de dépôt et de dissolution (100 s / 25 s) permettent d'obtenir des valeurs de potentiels aux moments où la surface du matériau est compacte (voir aussi figure III-23 du chapitre III). La vitesse de rotation d'EDT est élevée (500 tr/min) pour éviter les surtensions de diffusion.

Les courbes (corrigées des chutes ohmiques) obtenues dans les cinq électrolytes de l'étude sont présentées sur la figure IV-7(a) et en représentation semi-logarithmique de Tafel sur la figure IV-7(b). A l'instar de ce que nous avons constaté au chapitre III (fig. III-21), la composition de l'électrolyte a une forte influence sur les courbes cinétiques. Les courbes obtenues avec une vitesse de rotation plus élevée du disque (2000 tr/min) sont très similaires, ce qui signifie que cette influence de la composition n'est pas liée à des effets de diffusion des espèces. Quand le ratio d'espèces $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+]$ décroît, les courbes cathodiques associées à la dissolution sont décalées vers des potentiels plus élevés (cinétiques plus rapides). On observe aussi un décalage, quoique moins significatif, des courbes anodiques de dépôt. Il est apparu que l'évolution des courbes cinétiques avec les concentrations ne pouvait pas être représentée simplement par une relation du type (IV.36) et que l'hypothèse $\alpha_o^+ + \alpha_r^+ = 1$ n'était pas valide. Nous avons donc estimé au cas par cas les paramètres i_0^+ , α_o^+ et α_r^+ pour chaque électrolyte, à l'aide notamment de la représentation de Tafel.

Dans cette représentation (fig. IV.7(b)), les tracés apparaissent linéaires pour les trois électrolytes contenant les ratios $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+]$ de 1:0,25, 0,9:0,45 et 0,8:0,65. Les droites cathodique et anodique se croisent à l'abscisse E_{th}^+ (proche de 0,88 V) et à l'ordonnée $\ln(i_0^+)$. La valeur des pentes permet également une estimation des paramètres α_o^+ et α_r^+ . Pour les électrolytes plus concentrés en acide ($[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 0,7:0,85$ et $0,6:1,05$), il n'y a plus de linéarité observable pour les courbes de dissolution. Pour ces deux électrolytes, les paramètres α_o^+ , α_r^+ , i_0^+ et E_{th}^+ ne sont donc pas déterminables graphiquement, et des régressions non-linéaires ont été utilisées, basées sur l'équation de Butler-Volmer (IV.24) sans les facteurs de concentrations et avec une valeur de E_{th}^+ arbitrairement fixée à 0,88 V.

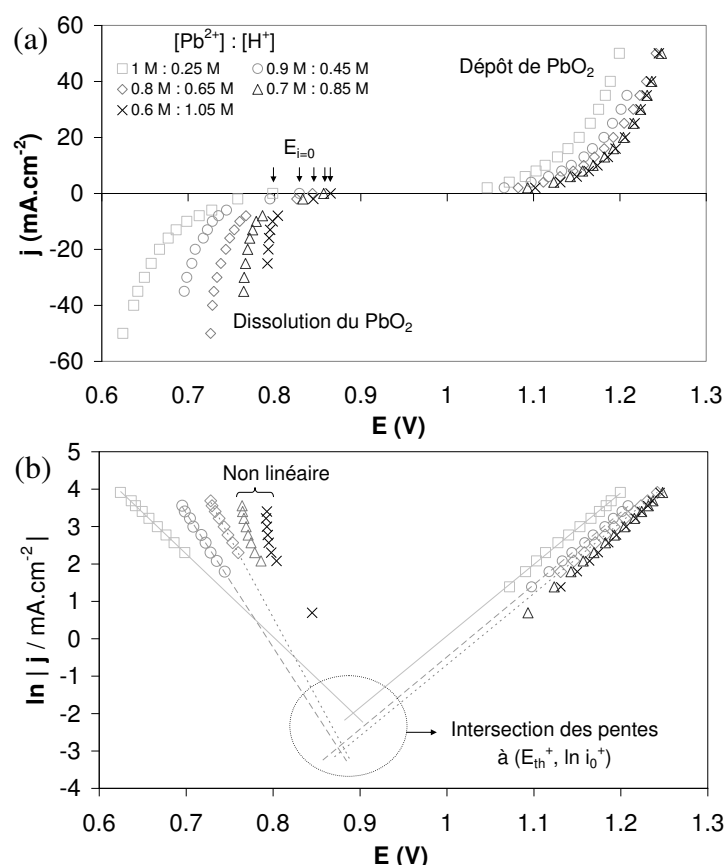


Figure IV-7. Courbes cinétiques associées au dépôt et à la dissolution du PbO₂ dans cinq électrolytes allant de Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M à Pb(CH₃SO₃)₂ 0,6 M + CH₃SO₃H 1,05 M : (a) représentation linéaire ; (b) représentation semi-log de Tafel. Electrode à disque tournant de carbone vitreux (500 tr/min).

Le tableau IV-2 résume toutes les valeurs expérimentales de conductivité, potentiels thermodynamiques et paramètres cinétiques des deux couples dans les cinq compositions électrolytiques.

Tableau IV-2. Valeurs des paramètres expérimentaux inclus dans le modèle, déterminés en fonction de cinq compositions d'électrolyte. Les potentiels se réfèrent à l'électrode Ag|Ag₂SO₄ (~ 0,65 V vs. ENH).

Electrolyte			Système Pb ²⁺ /Pb		Système PbO ₂ /Pb ²⁺				
[Pb ²⁺]/M	[H ⁺]/M	κ /S.m ⁻¹	i_0^- /mA.cm ⁻²	$E_{th}^- (= E_{i=0}^-)$ /V	i_0^+ /mA.cm ⁻²	α_o^+	α_r^+	E_{th}^+ /V	$E_{i=0}^+ /V$ (potentiel mixte)
1	0.25	12.0	145	-0.748	0.144	0.243	0.282	0.888*	0.785
0.9	0.45	13.9	134	-0.765	0.050	0.250	0.473	0.875*	0.829
0.8	0.65	17.8	122	-0.782	0.038	0.260	0.572	0.883*	0.844
0.7	0.85	21.6	111	-0.79	0.015	0.266	1.062	0.88**	0.857
0.6	1.05	24.1	99	-0.797	0.008	0.296	1.300	0.88**	0.865

*Déterminé par l'intersection des pentes de Tafel.

**Fixé arbitrairement (absence de droite de Tafel en dissolution).

4. Résultats et discussions

4.1. Ecoulement 3D

La figure IV-8 présente la norme du vecteur vitesse du fluide dans les différentes parties du réacteur (espaces inter-électrodes d'entrée et de sortie et canaux de l'électrode positive) pour les trois configurations d'entrée/sortie. Le débit est fixé à $1 \text{ cm}^3/\text{s}$, ce qui correspond à un temps de renouvellement de cellule de 40 s.

Les différences d'écoulement sont très marquées entre les trois configurations étudiées. Dans les configurations (1) et (2), caractérisées par des injections et des sorties localisées de fluide, les hétérogénéités des vitesses d'écoulement semblent très importantes que ce soit dans les espaces inter-électrodes ou dans la structure de l'électrode positive. Certains canaux voient circuler le fluide à une vitesse beaucoup plus importante ($1\text{-}2 \text{ cm/s}$) que la grande majorité des autres pour lesquels celle-ci est très réduite ($< 0,2 \text{ cm/s}$). Dans le cas de la configuration (2), cependant, le nombre de canaux sollicités à des vitesses de l'ordre de 1 cm/s est légèrement plus important que pour la configuration (1), avec une distribution symétrique par rapport au plan (x,z) médian. Pour la configuration (3), la distribution des vitesses fluidiques est nettement plus homogène et s'étend sur une gamme bien plus réduite ($0\text{-}0,3 \text{ cm/s}$). L'écoulement de l'électrolyte dans les canaux est de plus en plus lent en allant du haut de la cellule vers le bas, avec diminution progressive des vitesses.

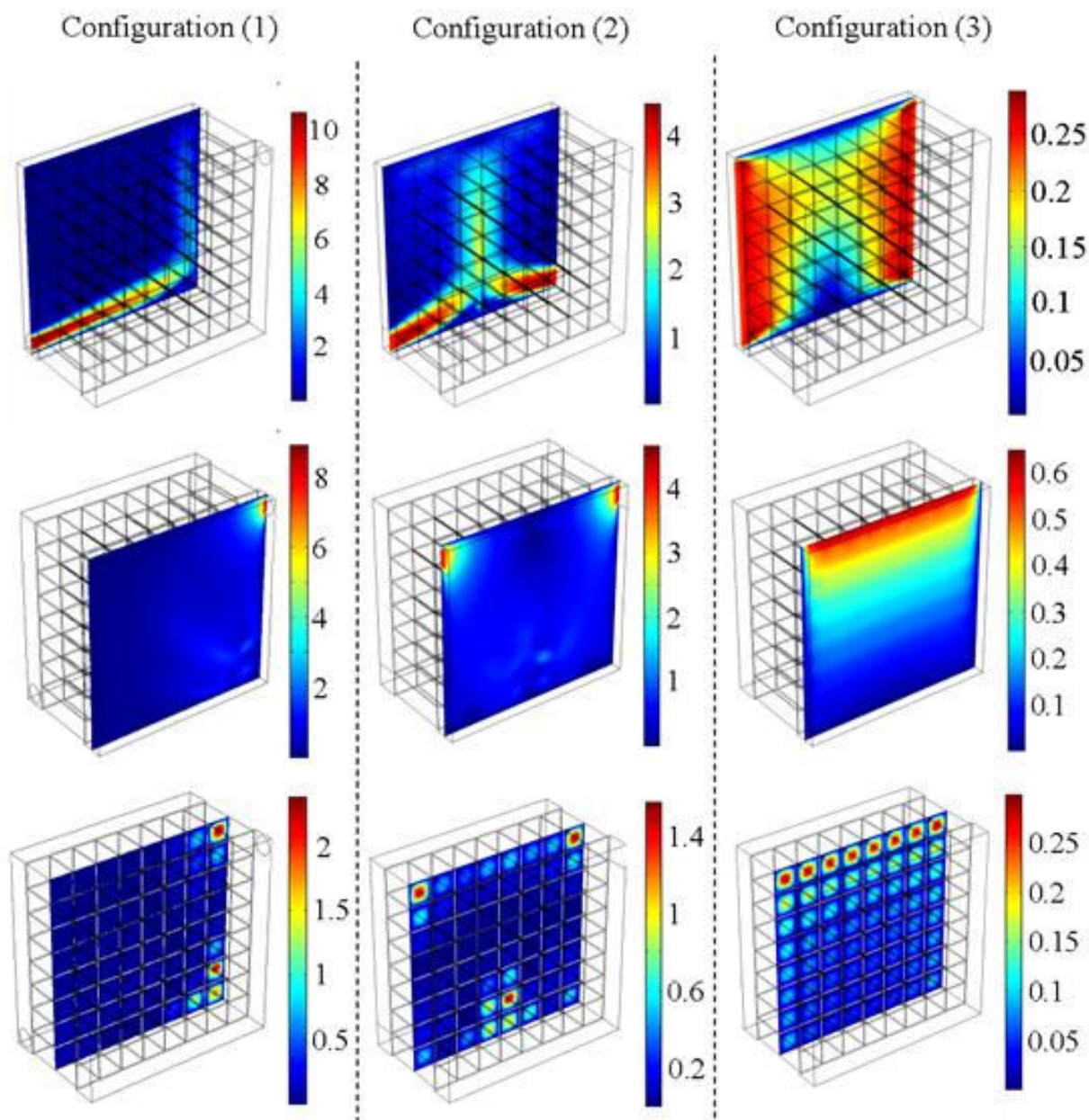


Figure IV-8. Norme du vecteur vitesse \vec{u} de l'électrolyte (en cm/s) dans les différentes parties du réacteur en fonction de la configuration entrée/sortie (voir fig. IV-3). En haut : dans l'espace inter-électrodes d'entrée ; au milieu : dans l'espace inter-électrodes de sortie ; en bas : au centre de l'électrode positive. $Q_e = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$, $t_r = 40 \text{ s}$.

Pour mieux se rendre compte des hétérogénéités d'écoulement créées dans chacune des configurations, le tableau IV-3 reporte les valeurs des vitesses maximale u_{\max} et minimale u_{\min} enregistrées au sein de l'électrode positive pour différents débits d'entrée. Les vitesses maximales correspondent aux zones rouge foncé et les minimales aux zones bleu foncé dans les représentations surfaciques du bas de la figure IV-8. Les configurations (1) et (2) présentent le plus grand écart de vitesse : alors que le fluide circule à plusieurs centimètres par

seconde dans les canaux les plus sollicités, il a une vitesse quasiment nulle ($< 0,01$ cm/s) pour d'autres, avec un rapport u_{\max}/u_{\min} supérieur à 100. Cela traduit la présence de zones « mortes » dans le réacteur. Cet écart est considérablement réduit pour la cellule (3) qui présente un facteur 6 à 8 entre la plus faible vitesse et la plus forte, confirmant que la circulation de l'électrolyte est plus homogène dans cette dernière configuration.

En augmentant le débit d'entrée, la répartition du champ de vitesse apparaît similaire sur les représentations de la figure IV-8, mais l'écart entre les vitesses extrêmes est accru comme il est montré dans le tableau IV-3. Dans les conditions laminaires d'écoulement simulées ici, il semble donc difficile de rendre l'écoulement plus homogène par une modification du débit. Une augmentation du débit pourra se traduire par l'apparition de boucles de recirculation internes ; c'est sans doute pour cette raison que la convergence du calcul dans la configuration (2) n'a pas pu être atteinte pour des débits plus élevés que $1 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Tableau IV-3. Vitesses maximale u_{\max} et minimale u_{\min} de l'électrolyte au centre des canaux pour les différentes configurations d'entrée/sortie et différents débits.

Configuration	Q_e (cm^3/s)	t_r (s)	u_{\max} / u_{\min} (cm/s)
(1)	1,25	34	$2,4/0,0075 = 316$
	3,8	11	$7,1/0,007 = 1014$
	6,3	6,7	$11,5/0,01 = 1150$
(2)	1	42	$1,35/0,002 = 675$
(3)	1	42	$0,29/0,048 = 6$
	3	14	$1,02/0,18 = 5,7$
	6	7	$2,3/0,3 = 7,7$

Les trois configurations de circulation fluidique traitées ici ne sont bien sûr que des exemples. D'autres positions sont possibles pour les injections d'électrolyte, par exemple dans l'espace inter-électrodes de la face horizontale basse (plan (x,y)) ou encore par le ménagement de trous dans les plaques négatives.

Ces quelques simulations mettent toutefois en exergue la difficulté d'obtenir une circulation homogène du fluide dans l'ensemble du volume de la cellule et la présence inévitable de zones de faible convection, ou zones mortes. La multiplicité des points d'entrée et de sortie de fluide apparaît comme une solution possible pour réduire ces zones mortes. Il est difficile de prédire dans quelle mesure ces zones pourraient influencer les surtensions des

réactions électrochimiques et encore moins la cyclabilité des matières actives, en particulier du dioxyde de plomb. Le modèle à deux dimensions développé dans la partie qui suit semble néanmoins montrer que les surtensions de concentration sont négligeables, même en condition de faible convection.

4.2. Modélisation électrochimique 2D

4.2.1. Caractérisation globale du réacteur

Une première série de simulations s'est focalisée sur la caractérisation des différentes variables du modèle dans un réacteur 2-D à 20 canaux. L'objectif principal est de connaître l'impact de l'écoulement sur les distributions de courant dans l'ensemble du réacteur. Les dimensions caractéristiques sont les suivantes : longueur de canal $l_c = 1,5$ cm, diamètre de canal $d_c = 0,2$ cm et espace inter-électrodes $e = 0,5$ cm (le rapport de longueur r_l est d'environ 7). L'électrolyte est prescrit en entrée à une vitesse de 2 cm/s.

Tout d'abord, la figure IV-9 montre une représentation surfacique de la norme du vecteur vitesse \vec{u} dans le réacteur. La répartition des vitesses apparaît assez hétérogène, avec des canaux mieux sollicités dans la partie supérieure et une vitesse qui diminue graduellement vers le bas du réacteur. La majorité des canaux voient une vitesse d'écoulement faible (quelques mm/s). De ce point de vue, la situation est proche de ce qui est obtenu avec les différentes simulations hydrodynamiques 3D.

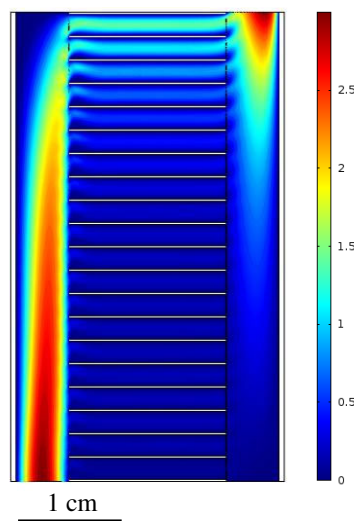


Figure IV-9. Champ de vitesse (en cm/s) dans le réacteur à 20 canaux. Dimensions : $l_c = 1,5$ cm, $d_c = 0,20$ cm, $e = 0,5$ cm. Vitesse d'entrée : $u_e = 2$ cm/s.

La figure IV-10 représente le potentiel ionique et la norme de la densité de courant au sein de l'électrolyte pour une charge du réacteur à une densité de courant moyenne de 5 mA/cm² à l'électrode positive (-34 mA/cm² aux électrodes négatives) en électrolyte Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M. Nous observons une distribution symétrique de ces deux grandeurs autour d'un axe vertical passant par le centre de l'électrode positive. Alors que le courant est quasiment constant au niveau des électrodes négatives, il décroît en allant vers le centre de la structure positive du fait de sa consommation progressive à la surface de l'électrode.

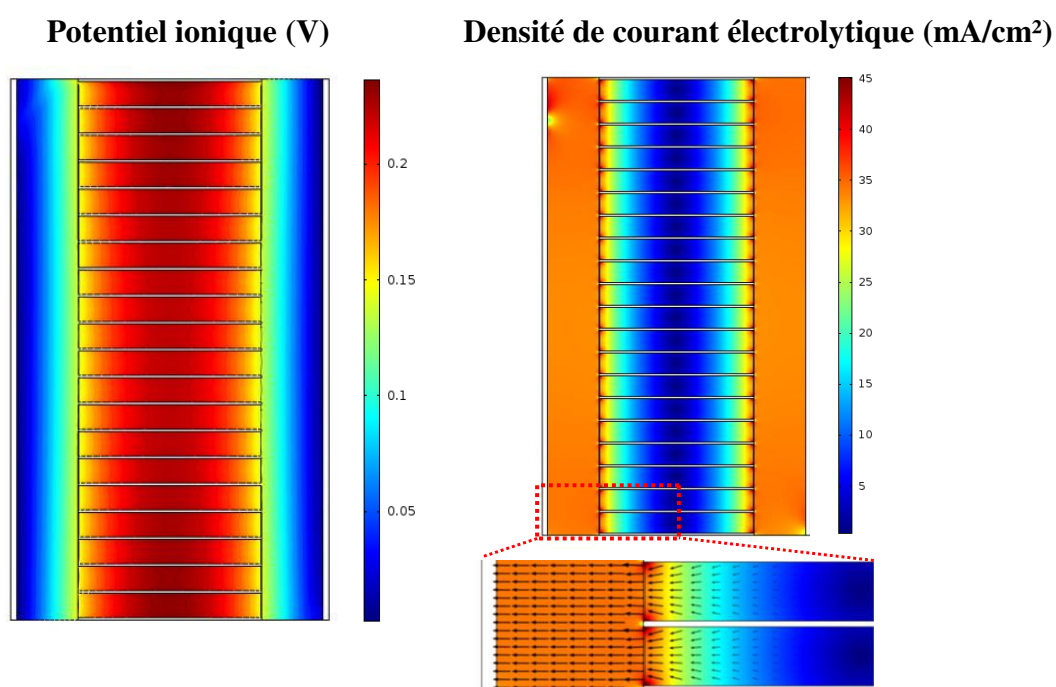


Figure IV-10. Potentiel ionique et densité de courant au sein du réacteur 20 canaux dans le cas d'une charge à $\langle j^+ \rangle = 5$ mA/cm² ($\langle j^- \rangle = -34$ mA/cm²). Dimensions : $l_c = 1,5$ cm, $d_c = 0,20$ cm, $e = 0,5$ cm. Vitesse d'entrée de l'électrolyte : 2 cm/s. Composition de l'électrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M.

Pour étudier plus en détail la distribution de courant sur la structure positive, la figure IV-11 présente les valeurs des densités de courant j^+ simulée à l'interface électrode/solution le long du canal situé à hauteur médiane de la cellule, pour trois régimes de charge (3, 5 et 7 mA/cm² à l'électrode positive).

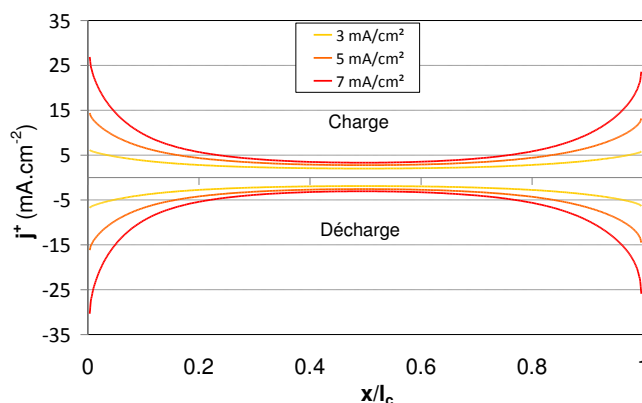


Figure IV-11. Distribution des densités de courant le long du canal situé à mi-hauteur du réacteur 20 canaux, pour trois valeurs de densité de courant moyenne : $\langle j^+ \rangle = 3, 5$ et 7 mA/cm^2 ($\langle j \rangle = 20, 34$ et 48 mA/cm^2). Dimensions : $l_c = 1,5 \text{ cm}$, $d_c = 0,20 \text{ cm}$, $e = 0,5 \text{ cm}$. $u_e = 2 \text{ cm/s}$. Composition de l'électrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \text{ 1 M} + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H } 0,25 \text{ M}$.

L'augmentation du régime s'accompagne d'une hétérogénéisation des vitesses de réaction : celles-ci sont de plus en plus élevées sur les bords des canaux alors que leur valeur au centre reste globalement la même. La distribution est quasi-symétrique, avec cependant une légère déficience du côté droit par rapport au côté gauche, que ce soit en charge ou en décharge. Des distributions similaires de courant sont observées sur l'ensemble des canaux de l'électrode positive. Ce phénomène, légèrement plus marqué aux plus forts courants, est à mettre en relation avec la consommation progressive des espèces actives (Pb^{2+} en charge, H^+ en décharge) dans le sens de l'écoulement. Pour s'en rendre compte, les champs de concentration des ions Pb^{2+} et H^+ sont représentés sur la figure IV-12 dans le cas d'une charge de la batterie à $\langle j^+ \rangle = 5 \text{ mA/cm}^2$. Une déplétion en plomb et une accumulation de protons est à noter dans le coin supérieur gauche de la cellule, associé à un écoulement très faible du fluide. Les phénomènes inverses sont observés en décharge.

Cette première série de simulations tend à montrer que l'écoulement du fluide n'a que peu d'effet sur la distribution des courants dans le réacteur. Les variations de concentrations restent faibles et les profils de vitesse de réaction à l'électrode positive sont quasiment symétriques comme dans le cas d'une distribution secondaire. Cela est le résultat des faibles courants associés à l'électrode positive de part sa forte surface spécifique. Il a été également montré que cette distribution secondaire est maintenue pour d'autres dimensions de l'électrode positive mais reste cependant favorisée pour des rapports r_1 grands.

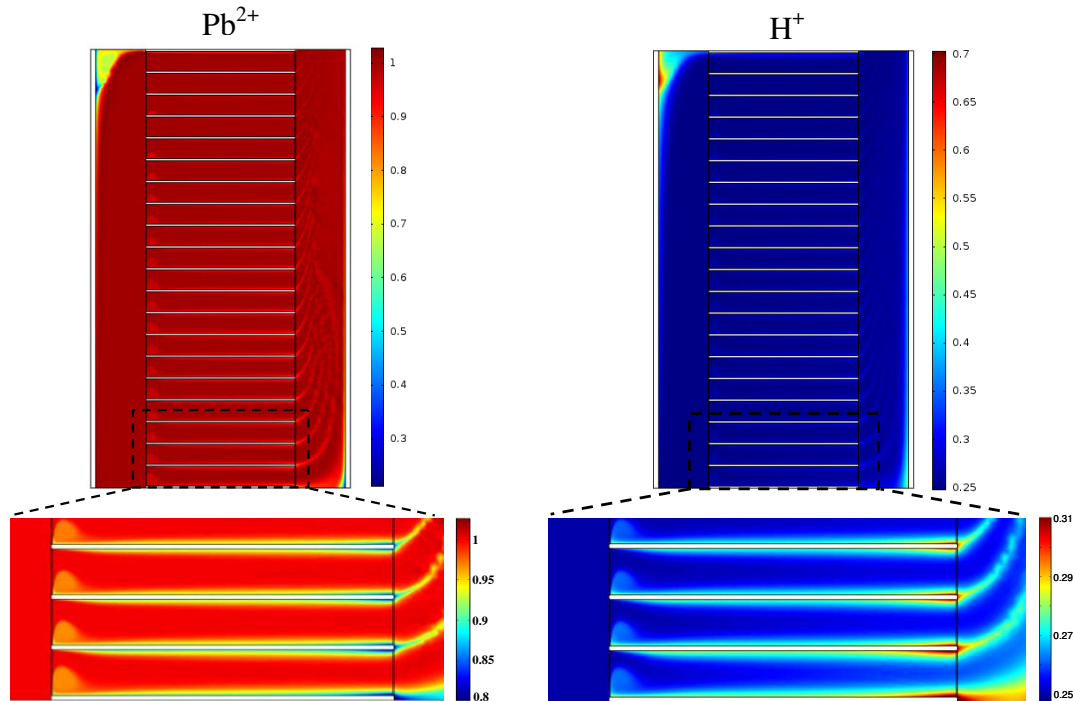


Figure IV-12. Champs de concentration des ions Pb^{2+} et H^+ (en mol/L) dans le cas d'une charge de la cellule 20 canaux à $\langle j^+ \rangle = 5 \text{ mA/cm}^2$ ($\langle j^- \rangle = -34 \text{ mA/cm}^2$). Dimensions : $l_c = 1,5 \text{ cm}$, $d_c = 0,20 \text{ cm}$, $e = 0,5 \text{ cm}$. $u_e = 2 \text{ cm/s}$. Composition de l'électrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M.

4.2.2. Influence des dimensions l_c et d_c

Dans cette partie est présentée l'influence de la longueur l_c et du diamètre d_c des canaux de l'électrode positive sur la distribution des courants d'une part, et sur les valeurs des tensions de cellule d'autre part. Les comparaisons se font pour une même densité de courant aux électrodes négatives, c'est-à-dire pour un même courant total de cellule. Les rapports r_1 sont choisis de manière à conserver une distribution secondaire de courant. Dans ces conditions, le courant peut être mesuré à n'importe quelle hauteur du réacteur. Ce dernier a été dessiné avec un nombre moins important de canaux (8) que précédemment, afin de limiter le temps de calcul. L'électrolyte a la composition $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M en entrée. Enfin, la distance inter-électrodes e est maintenue à 0,5 cm.

4.2.2.1. Distributions de courant

Les distributions secondaires de courant sont le résultat de la compétition entre deux phénomènes : (1) les chutes ohmiques du potentiel de la solution dues à la résistance de l'électrolyte et (2) la résistance de transfert de charge associée à la cinétique de l'électrode.

Une distribution uniforme est favorisée quand l'électrolyte possède une conductivité élevée et/ou quand la cinétique de la réaction redox est lente, c'est-à-dire peu sensible aux variations de potentiel induites par les chutes ohmiques. Dans le cas présent, les dimensions des canaux de l'électrode positive sont susceptibles d'avoir une grande influence sur la répartition de la vitesse de réaction puisqu'elles vont modifier ces deux paramètres simultanément.

Pour s'en rendre compte, la figure IV-13 présente les profils de courant modélisés en charge et en décharge à $\langle j^- \rangle = 30 \text{ mA/cm}^2$, dans les cas suivants :

- fig. IV-13(a) : quatre longueurs différentes de canaux ($l_c = 0,75, 1, 1,5, 2 \text{ cm}$) pour un même diamètre ($d_c = 0,12 \text{ cm}$),
- fig. IV-13(b) : trois diamètres différents de canaux ($d_c = 0,12, 0,2, 0,3 \text{ cm}$) pour une même longueur ($l_c = 1,5 \text{ cm}$).

L'augmentation de la longueur de la structure positive entraîne une diminution du courant moyen du fait de la plus grande surface développée par l'électrode. La différence absolue de densité de courant entre les extrémités et le centre est similaire pour toutes les longueurs : 6 mA/cm^2 en charge, 7 mA/cm^2 en décharge. L'effet du diamètre des canaux est différent. Quand celui-ci augmente, la densité de courant moyenne augmente (plus faible surface d'électrode) et la diminution de densité de courant entre les extrémités et le centre des canaux est cette fois-ci plus importante ($6, 9, \text{ et } 15 \text{ mA/cm}^2$ pour $d_c = 0,12, 0,20 \text{ et } 0,30 \text{ cm}$, respectivement).

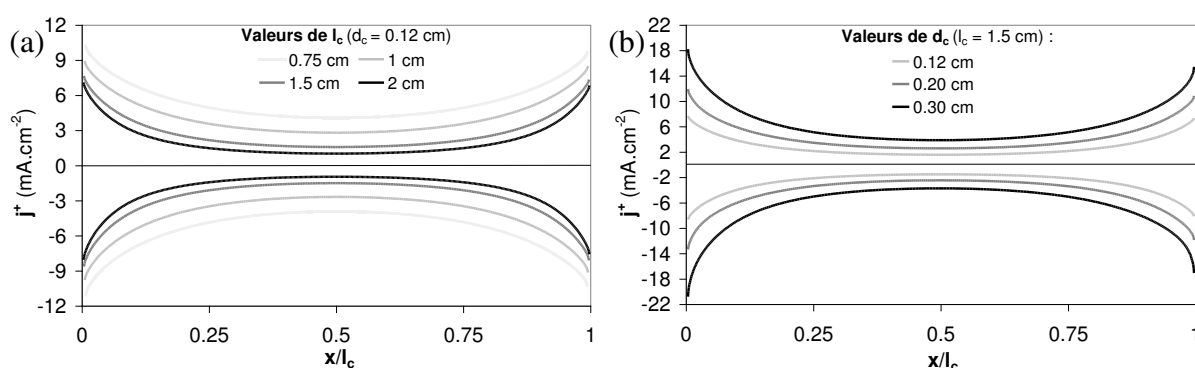


Figure IV-13. Distribution du courant de charge et de décharge le long des canaux de l'électrode positive pour (a) différentes longueurs et (b) différents diamètres. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M. Densité de courant moyenne aux électrodes négatives : $\langle j^- \rangle = \pm 30 \text{ mA/cm}^2$.

Une distribution de courant homogène sur l'électrode positive est bien sûr préférable pour avoir une meilleure utilisation de la surface disponible. Une distribution trop hétérogène

de courant conduirait à des dépôts épais de PbO_2 sur les extrémités, ce qui pourrait boucher prématurément les pores. Pour quantifier l'uniformité des distributions de courant, des nombres adimensionnels ont été utilisés.

Pour comprendre leur définition, la figure IV-14 montre une distribution typique de courant (en rouge) le long du canal. La moyenne $\langle j^+ \rangle$ du courant est représentée en gris. La zone jaune représente l'aire de la déviation du courant par rapport à sa moyenne. L'hétérogénéité de la distribution, notée \mathcal{H} , est ainsi définie comme le rapport de l'aire de la zone jaune sur l'aire de la zone grise :

$$\mathcal{H} = \frac{\int_0^{l_c} |j^+ - \langle j^+ \rangle| dx}{\langle j^+ \rangle l_c} \quad (\text{IV.37})$$

De manière opposée, l'homogénéité du courant peut être quantifiée par le nombre, noté \hbar , tel que :

$$\hbar = 1 - \mathcal{H} \quad (\text{IV.38})$$

Une distribution très homogène de courant est ainsi caractérisée par $\mathcal{H} \sim 0$ et $\hbar \sim 1$, cependant qu'une distribution très hétérogène donnera $\mathcal{H} \sim 1$ et $\hbar \sim 0$.

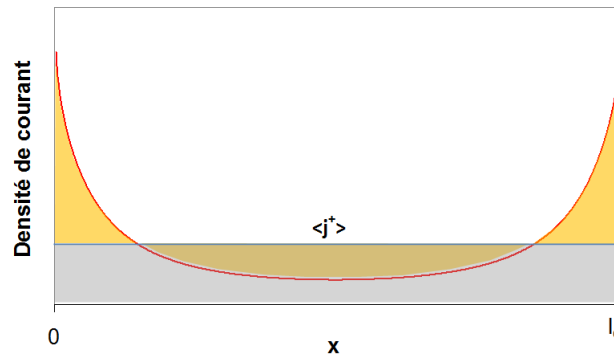


Figure IV-14. Représentation de la déviation (en jaune) de j^+ par rapport à sa moyenne $\langle j^+ \rangle$ (en gris) pour la quantification de l'hétérogénéité \mathcal{H} .

La figure IV-15. montre l'évolution du nombre « homogénéité » \hbar en fonction du courant moyen aux plaques négatives, pour les différentes configurations dimensionnelles étudiées en figure IV-13. Une augmentation du régime de courant induit en premier lieu une hétérogénéisation très significative des distributions, comme nous l'avons vu en figure IV-11. Pour un même courant $\langle j^- \rangle$, on constate que les variations des grandeurs l_c et d_c n'ont pas du tout le même effet. Une augmentation de la longueur des canaux entraîne une

hétérogénéisation très marquée des courants (h diminue). En revanche, la modification du diamètre n'entraîne pas d'évolution significative de l'uniformité.

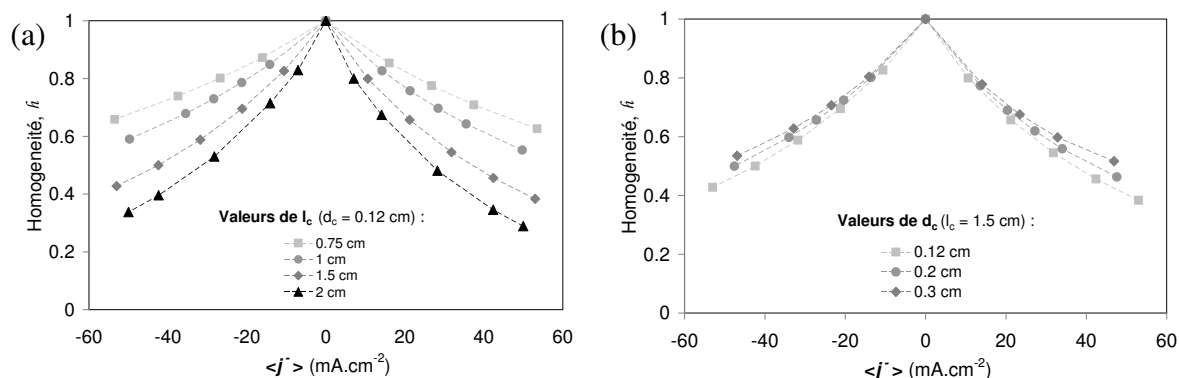


Figure IV-15. Valeurs du nombre « homogénéité » h des distributions de j^+ en fonction du courant appliqué aux électrodes négatives, pour (a) différentes longueurs et (b) différents diamètres de canaux. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M.

Vis-à-vis de l'uniformité des courants, il semble donc préférable d'avoir une structure positive réduite en longueur. Le choix d'une petite valeur pour l_c limite, en revanche, le gain de surface spécifique offert par la structure nid d'abeilles. De petits diamètres de canaux peuvent alors être choisis pour compenser cette perte de surface sans conséquence pour l'uniformité du courant.

4.2.2.2. Tension de cellule

Le second paramètre modélisable pouvant être affecté par les dimensions du nid d'abeilles est la tension de cellule. Ses composantes (surtensions d'activation et chutes ohmiques) vont en effet varier avec la surface développée par l'électrode positive et avec la distance moyenne entre les électrodes. Cette partie se focalise sur la prévision de la tension en fonction des grandeurs l_c et d_c , en analysant chacune de ses composantes. La distance e (fixée à 0,5 cm) n'est pas incluse dans les variables du fait qu'elle n'influence que les chutes ohmiques : une plus grande valeur de e entraînera simplement un décalage de la tension de charge vers le haut et de la tension de décharge vers le bas.

Le tableau IV-4 rapporte les valeurs de la tension de cellule et de ses composantes, en fonction du courant $\langle j \rangle$, pour trois longueurs l_c : 1, 1,5 et 2 cm. Au fur et à mesure que la longueur des canaux augmente, les surtensions d'activation $\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ diminuent du fait de la diminution de la densité de courant moyenne $\langle j^+ \rangle$ à l'électrode positive qui acquiert une surface plus importante. Parallèlement, la valeur des chutes ohmiques est plus importante car

la distance moyenne entre les électrodes s'accroît. Il est intéressant de constater que ces deux phénomènes se compensent et que la tension de cellule est au final inchangée.

Tableau IV-4. Influence de la longueur de canal sur la tension et ses composantes (diamètre d_c fixé à 0,12 cm). Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M

$\langle j^- \rangle$ / mA.cm^{-2}	$l_c = 1 \text{ cm}, d_c = 0.12 \text{ cm}$ ($r_1 = 7.1$)			$l_c = 1.5 \text{ cm}, d_c = 0.12 \text{ cm}$ ($r_1 = 10.6$)			$l_c = 2 \text{ cm}, d_c = 0.12 \text{ cm}$ ($r_1 = 14.1$)		
	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V
Décharge									
40	-0.167	-0.208	1.26	-0.145	-0.226	1.27	-0.128	-0.241	1.27
30	-0.154	-0.158	1.33	-0.133	-0.174	1.33	-0.118	-0.187	1.34
20	-0.136	-0.107	1.40	-0.116	-0.119	1.40	-0.102	-0.129	1.41
Circuit ouvert									
0	-	-	1.53	-	-	1.53	-	-	1.53
Charge									
-20	0.159	0.107	1.91	0.136	0.120	1.90	0.120	0.131	1.89
-30	0.182	0.159	1.98	0.158	0.175	1.97	0.141	0.189	1.97
-40	0.201	0.209	2.05	0.177	0.229	2.05	0.157	0.245	2.04

Le tableau IV-5 rapporte, quant à lui, l'effet du diamètre des canaux ($d_c = 0,12, 0,20$ et $0,30 \text{ cm}$) pour une longueur l_c fixée à $1,5 \text{ cm}$. Une augmentation de d_c induit une augmentation des surtensions (moins de surface active pour l'électrode positive) mais ne change pas la valeur des chutes ohmiques puisque la distance moyenne entre les électrodes reste la même. En conséquence, des canaux plus gros conduisent à des surtensions totales plus importantes, avec une tension de charge plus élevée et une tension de décharge plus faible. La diminution du diamètre des canaux est donc également préférable du point de vue du rendement en tension de la cellule.

Tableau IV-5. Influence du diamètre de canal sur la tension et ses composantes (longueur l_c fixée à $1,5 \text{ cm}$). Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M

$\langle j^- \rangle$ / mA.cm^{-2}	$l_c = 1.5 \text{ cm}, d_c = 0.12 \text{ cm}$ ($r_1 = 10.6$)			$l_c = 1.5 \text{ cm}, d_c = 0.20 \text{ cm}$ ($r_1 = 6.8$)			$l_c = 1.5 \text{ cm}, d_c = 0.30 \text{ cm}$ ($r_1 = 4.7$)		
	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V	$\langle \eta^+ \rangle - \langle \eta^- \rangle$ / V	Chutes Ω / V	U / V
Décharge									
40	-0.145	-0.226	1.27	-0.170	-0.226	1.24	-0.195	-0.229	1.22
30	-0.133	-0.174	1.33	-0.157	-0.173	1.31	-0.179	-0.174	1.29
20	-0.116	-0.119	1.40	-0.138	-0.118	1.38	-0.158	-0.119	1.36
Charge									
-20	0.136	0.120	1.90	0.161	0.118	1.92	0.184	0.119	1.94
-30	0.158	0.175	1.97	0.184	0.174	2.00	0.209	0.175	2.02
-40	0.177	0.229	2.05	0.203	0.227	2.07	0.230	0.229	2.1

4.2.3. Influence de la composition de l'électrolyte

Toutes les simulations précédentes ont été faites avec la composition d'électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M. Or, de part son influence sur la conductivité de l'électrolyte et sur la cinétique de la réaction du dioxyde de plomb, la composition de l'électrolyte jouera un rôle non négligeable sur les répartitions de courant et les tensions. L'objectif de cette partie est d'analyser ses influences. Les simulations sont faites avec un réacteur à 8 canaux comprenant les dimensions $l_c = 1,5$ cm, $d_c = 0,12$ cm et $e = 0,5$ cm.

4.2.3.1. Distributions de courant

Les vitesses de réaction sur l'électrode positive ont été simulées en charge et en décharge pour les cinq électrolytes dont les paramètres expérimentaux ont été déterminés au paragraphe 3.2.5. La figure IV-16 présente les distributions dans le cas d'une sollicitation du réacteur à ± 30 mA/cm² aux électrodes négatives (± 3 mA/cm² à la positive). En charge, les profils de courant sont proches, avec une légère tendance à l'homogénéisation en électrolyte moins concentré en plomb et plus concentré en acide. En décharge, une hétérogénéisation significative est à noter à ces compositions, avec des courants plus forts sur les bords des canaux et plus faibles au centre.

Pour quantifier ces variations d'uniformité, la figure IV-17 présente les valeurs de \bar{i} calculées dans ces 5 électrolytes en fonction de $\langle j \rangle$. Comme on peut le voir, les variations d'uniformité avec la composition d'électrolyte sont bien plus significatives en décharge qu'en charge.

Pour expliquer ces phénomènes, il faut considérer l'évolution simultanée de la cinétique de l'électrode positive et de la conductivité électrolytique avec les concentrations d'espèces. La diminution du ratio $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+]$ entraîne (cf. § 3.2.5) :

- (1) une meilleure conductivité électrolytique κ (effet d'homogénéisation du courant),
- (2) une cinétique de dépôt de PbO_2 légèrement plus lente (effet d'homogénéisation du courant),
- (3) une cinétique de dissolution du PbO_2 significativement plus rapide (effet d'hétérogénéisation du courant).

En charge (dépôt), les effets (1) et (2) jouent de concert et les profils sont globalement plus homogènes. En décharge (dissolution), les effets (1) et (3) sont contraires.

L'hétérogénéisation bien visible du courant est, en fait, le résultat de la prépondérance de l'effet (3) sur l'effet (1) due à la très forte sensibilité des cinétiques de dissolution à l'acidité (voir fig. IV-7 et tableau IV-2).

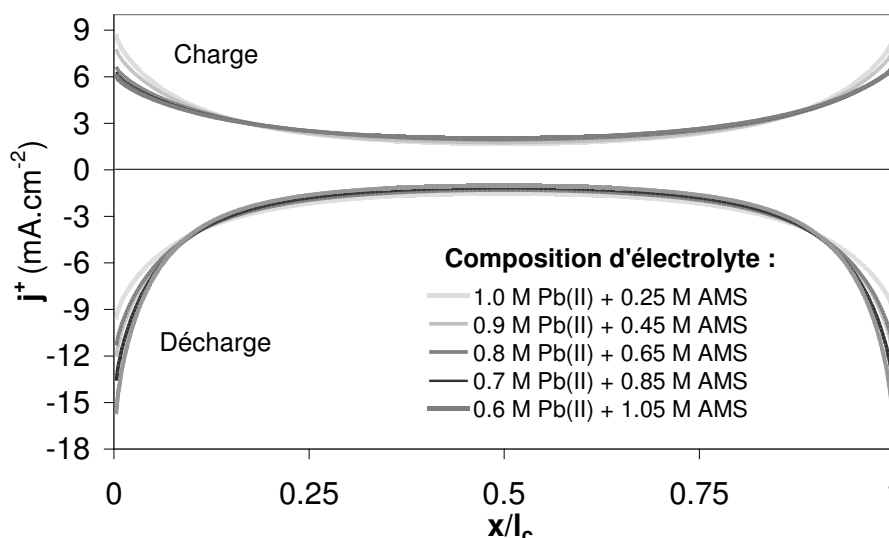


Figure IV-16. Distribution de j^+ en charge et en décharge pour différentes compositions d'électrolyte ($\langle j^- \rangle = \pm 30 \text{ mA/cm}^2$, $\langle j^+ \rangle = \pm 3 \text{ mA/cm}^2$). $l_c = 1,5 \text{ cm}$, $d_c = 0,12 \text{ cm}$.

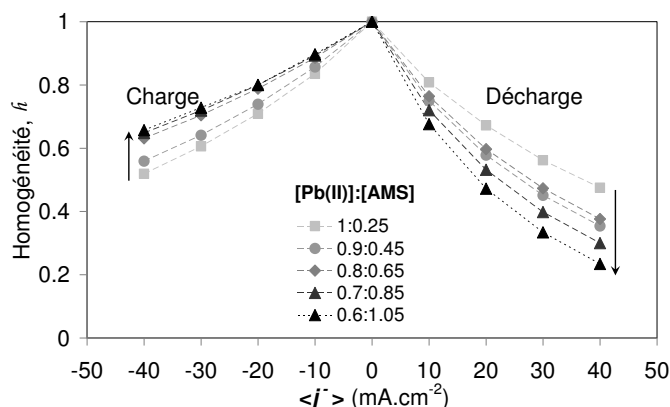


Figure IV-17. Valeurs de l'homogénéité h des distributions de j^+ en fonction du courant moyen aux électrodes négatives et des compositions d'électrolytes. $l_c = 1,5 \text{ cm}$, $d_c = 0,12 \text{ cm}$.

4.2.3.2. Simulation des profils d'épaisseur

Les différences d'uniformité de courant entre la charge et la décharge pourront influencer l'épaisseur du PbO_2 au cours du cyclage, et en particulier conduire à un appauvrissement précoce du PbO_2 sur les bords des canaux en décharge. Pour prévoir ces évolutions, nous proposons ici de simuler, de manière simplifiée, l'évolution de l'épaisseur du PbO_2 le long des canaux au cours d'un cycle charge/décharge.

L'épaisseur de dépôt obtenue à l'abscisse x du canal après une charge est proportionnelle à la quantité de charges $Q(x)$ échangées en ce point. En considérant que la cellule est chargée pour un temps t_{ch} pendant lequel l'électrolyte voit sa composition évoluer de $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$ à $[Pb^{2+}]:[H^+] = 0,7:0,85$, nous pouvons obtenir une estimation de $Q(x)$ en décomposant pas par pas le processus de dépôt. Pour cela, la gamme d'évolution des concentrations est divisée en sept sections comprenant les ratios de concentrations suivants : 1:0,25, 0,95:0,35, 0,9:0,45, 0,85:0,55, 0,8:0,65, 0,75:0,75, et 0,7:0,85. Les profils de courant stationnaires sont calculés pour chacune de ces compositions, en utilisant des interpolations linéaires des paramètres cinétiques pour les compositions non incluses dans le tableau IV-2. En fin de charge, au temps t_{ch} , la quantité de charges (en C/cm²) est ainsi donnée par :

$$Q(x, t_{ch}) = j_{ch,1}^+(x) \frac{t_{ch}}{7} + j_{ch,2}^+(x) \frac{t_{ch}}{7} + \dots + j_{ch,7}^+(x) \frac{t_{ch}}{7} \quad (IV.39)$$

avec $j_{ch,1}^+, j_{ch,2}^+, \dots, j_{ch,7}^+$ les courants simulés respectivement dans les électrolytes 1:0,25, 0,95:0,35, ..., 0,7:0,85.

Pour calculer le profil d'épaisseur du dépôt restant en cours de décharge, une méthode similaire est appliquée. On retranche pas à pas à $Q(x, t_{ch})$ les profils de courant simulés en décharge, temporellement pondérés, avec un ratio de concentrations évoluant de 0,7:0,85 vers 1:0,25. Quand Q atteint une valeur nulle sur les bords des canaux, les profils de courant de décharge sont simulés en diminuant, pas à pas, les longueurs actives des canaux où la réaction a lieu.

Les profils de charges présentés par la suite sont définis par :

$$Q^*(x) = \frac{Q(x)}{Q_{max}(t_{ch})} \quad (IV.40)$$

où Q^* est la charge normalisée par la valeur maximale $Q_{max}(t_{ch})$ atteinte sur le bord gauche du canal en fin de charge. Q^* représente ainsi le profil d'épaisseur normalisée du dépôt.

La figure IV-18 présente l'évolution à différents temps de décharge du profil d'épaisseur normalisé obtenu après un dépôt à $\langle j^- \rangle = -30$ mA/cm². Deux courants de décharge sont traités : $\langle j^- \rangle = 30$ mA/cm² (fig. IV-18(a)) et $\langle j^- \rangle = 15$ mA/cm² (fig. IV-18(b)). La quantité de PbO₂ restant sur l'électrode est donnée, pour chaque profil, en fraction de la quantité déposée. Dans le cas de la décharge à 30 mA/cm², l'épaisseur diminue rapidement sur les extrémités de l'électrode du fait des vitesses de dissolution élevées. Le dépôt commence à disparaître des bords alors qu'il reste encore près de 40 % de sa quantité initiale, et se concentre alors au centre de l'électrode. Si la décharge est menée à un courant deux fois

plus faible, la dissolution se fait de manière plus uniforme et le matériau reste sur la totalité du canal jusqu'à la fin quasi-totale de la décharge. Cette deuxième configuration semble meilleure pour le fonctionnement du réacteur. En effet, un appauvrissement précoce des matières actives des extrémités comme dans le cas de la figure IV-18(a) entrainera une augmentation de la distance moyenne entre les zones actives de l'électrode positive et les électrodes négatives, ce qui implique d'avantage de chutes ohmiques. De surcroît, la diminution de la surface active de l'électrode positive augmentera les surtensions d'activation.

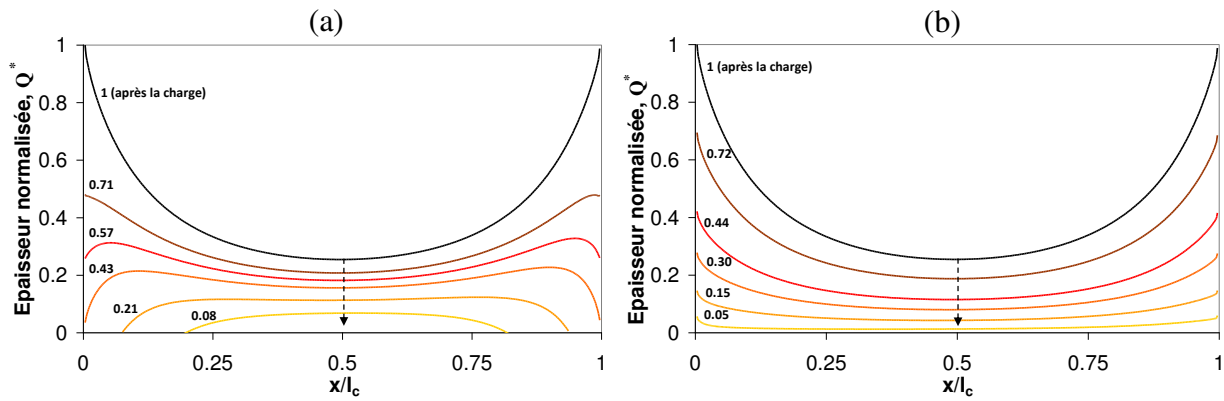


Figure IV-18. Simulation de l'évolution de l'épaisseur normalisée du PbO_2 avec différents courants de décharge : (a) $\langle j \rangle = 30 \text{ mA/cm}^2$ et (b) $\langle j \rangle = 15 \text{ mA/cm}^2$. Dépôt initialement obtenu avec une charge à $\langle j \rangle = -30 \text{ mA/cm}^2$. Variation de composition d'électrolyte : $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 1:0,25$ à $0,7:0,85$. Dimensions du nid d'abeilles : $l_c = 1,5 \text{ cm}$, $d_c = 0,12 \text{ cm}$.

4.2.3.3. Tension de cellule

La figure IV-19 montre l'évolution des tensions en fonction de $\langle j \rangle$ pour les cinq électrolytes de l'étude. Les tensions de circuit ouvert attendues pour les cellules sont basées sur les mesures du potentiel d'abandon effectuées en cellule électrochimique ($E_{i=0}$ du tableau IV-2). On constate que c'est la tension de décharge qui est principalement affectée par la variation des concentrations. Au fur et à mesure que le rapport $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+]$ augmente pendant la décharge, la tension se décale vers de plus faibles valeurs. A $\langle j \rangle = 30 \text{ mA/cm}^2$, elle passe de $1,53 \text{ V}$ dans $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 0,6:1,05$ à $1,33 \text{ V}$ dans $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 1:0,25$. En moindre mesure, la tension de charge évolue à la hausse quand le ratio $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+]$ décroît.

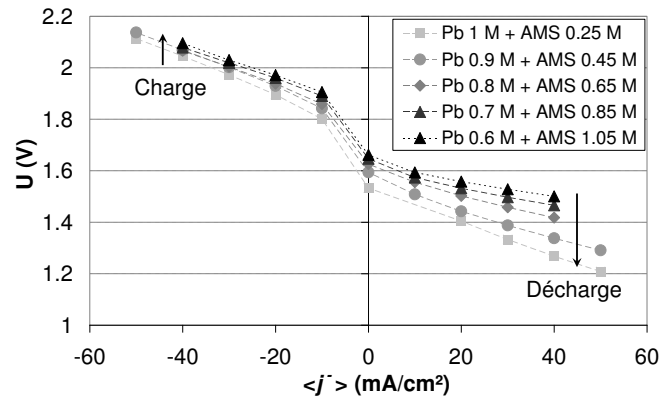


Figure IV-19. Simulation de la tension de cellule avec $\langle j \rangle$ pour les différentes compositions d'électrolyte. Dimension du réacteur : $l_c = 1,5$ cm, $d_c = 0,12$ cm, $e = 0,5$ cm.

Le tableau IV-6 détaille les valeurs des composantes de tension simulées en fonction de $\langle j \rangle$, pour les trois électrolytes de composition $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$, $0,8:0,65$ et $0,6:1,05$. Pour un même courant de décharge, les surtensions d'activation augmentent quand le ratio des concentrations passe de $0,6:1,05$ à $1:0,25$, ce qui est la traduction directe de l'évolution des cinétiques présentées en figure IV-7. Dans le même temps, l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte fait également augmenter la contribution des chutes ohmiques : rapportées à chaque mA/cm^2 prescrit aux électrodes négatives, celles-ci sont de 2,8, 3,9 et 5,7 mV aux ratios de concentrations $0,6:1,05$, $0,8:0,65$ et $1:0,25$, respectivement. Il en résulte une augmentation des surtensions totales et donc une diminution significative de la tension de décharge. Dans le cas de la charge, l'évolution du ratio de concentrations de $1:0,25$ vers $0,6:1,05$ fait augmenter les surtensions mais, en même temps, diminuer les chutes ohmiques. Ceci explique l'évolution moins rapide de la tension de charge avec la composition.

Tableau IV-6. Evolution des surtensions d'activation, des chutes ohmiques et de la tension de cellule avec le courant, pour trois compositions d'électrolyte. Dimensions du réacteur : $l_c = 1,5$ cm, $d_c = 0,12$ cm, $e = 0,5$ cm.

		[Pb ²⁺]:[H ⁺] = 1:0.25			[Pb ²⁺]:[H ⁺] = 0.8:0.65			[Pb ²⁺]:[H ⁺] = 0.6:1.05		
< j ⁻ > / mA.cm ⁻²	< j ⁺ > / mA.cm ⁻²	<η ⁺ >-<η ⁻ > / V	Chutes Ω / V	U / V	<η ⁺ >-<η ⁻ > / V	Chutes Ω / V	U / V	<η ⁺ >-<η ⁻ > / V	Chutes Ω / V	U / V
Décharge										
40	-3.8	-0.145	-0.226	1.27	-0.100	-0.147	1.42	-0.072	-0.105	1.50
30	-2.8	-0.133	-0.174	1.33	-0.094	-0.114	1.46	-0.068	-0.081	1.53
20	-1.9	-0.116	-0.119	1.40	-0.085	-0.078	1.50	-0.063	-0.056	1.56
Circuit ouvert										
0	0	-	-	1.53	-	-	1.63	-	-	1.66
Charge										
-20	1.9	0.136	0.120	1.90	0.191	0.082	1.94	0.233	0.061	1.97
-30	2.8	0.158	0.175	1.97	0.218	0.121	2.00	0.263	0.090	2.03
-40	3.8	0.177	0.229	2.05	0.243	0.158	2.07	0.300	0.118	2.10

5. Conclusions

Ce chapitre a été consacré à la modélisation numérique d'un réacteur Pb-AMS comprenant une électrode positive à structure « nid d'abeilles » prise en sandwich entre deux plaques négatives planes. C'est en effet ce type de géométrie qui est utilisé principalement dans les études expérimentales présentées au chapitre suivant. Deux modèles ont été élaborés. Le premier est un modèle tridimensionnel qui s'intéresse à l'hydrodynamique de l'électrolyte. Le second prend en compte les processus électrochimiques dans une représentation bidimensionnelle simplifiée de la cellule et se focalise sur la prévision des répartitions de courant et de la tension en fonction de multiples paramètres (géométrie de l'électrode positive, composition de l'électrolyte...).

Le modèle hydrodynamique met en évidence la difficulté d'obtenir des vitesses d'écoulement homogène dans le réacteur, notamment au sein de la structure positive. En injectant le fluide en des endroits localisés, celui-ci ne sollicite de manière significative qu'un nombre limité de canaux, quel que soit le débit d'entrée. Avec des entrées de fluide réparties de manière homogène dans les espaces inter-électrodes, une convection plus uniforme peut cependant être obtenue dans le nid d'abeilles.

Le modèle électrochimique, bien qu'il soit assez éloigné de la réalité dans le sens où il ne prend ni en compte les phénomènes complexes de formation du PbO_x et de passivation, ni l'évolution morphologique du dioxyde de plomb en cyclage, permet de prévoir les caractéristiques principales de la cellule. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

- les courants sont caractérisés par une distribution quasi-secondaire, avec faible influence de la convection. Ceci est particulièrement vrai quand la cellule est soumise à de faibles courants et/ou quand la surface de l'électrode positive est grande. La répartition de la vitesse de réaction à la surface des canaux est ainsi quasi-symétrique avec des maxima sur les extrémités,

- les caractéristiques géométriques du nid d'abeilles influencent les distributions de courant et, dans certains cas, les tensions de cellule. Des canaux de grande longueur favorisent des distributions hétérogènes mais ceci n'influence pas la tension de cellule. Au contraire, le diamètre des canaux a peu d'effet sur l'uniformité du courant, alors que de plus faibles surtensions sont observées en le réduisant. Pour ces raisons, il semble préférable de choisir des canaux limités en longueur et de faible diamètre,

- la composition de l'électrolyte modifie également l'uniformité des courants sur les canaux de part son influence sur la cinétique du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et sur la conductivité électrolytique. Une évolution vers des compositions de plus forts états de charge (moins de plomb et plus d'acide) induit des courants de charge légèrement plus uniformes mais des courants de décharge bien plus hétérogènes. Cela suggère de solliciter la batterie à de plus faibles courants en décharge.

Liste des symboles

Caractères latins

A^+	Surface totale développée par la structure nid d'abeilles réelle (m^2)
A_c	Surface des parois de chaque canal (m^2)
c	Concentration électrolytique ($mol.m^{-3}$)
D	Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
d_c	Diamètre des canaux dans la représentation 2D (m)
D_c	Diamètre des canaux de la structure nid d'abeilles réelle (m)
e	Distance inter-électrodes dans la représentation 2D (m)
E	Distance inter-électrodes dans le réacteur réel (m)
$E_{i=0}$	Potentiel de circuit ouvert de l'électrode (V)
E_{th}	Potentiel thermodynamique (V)
f	$\frac{F}{RT} (V^{-1})$
F	Constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$)
H	Hauteur du réacteur dans la représentation 2D (m)
\hbar	Nombre adimensionnel quantifiant l'homogénéité de la distribution de courant ($0 < \hbar < 1$)
\mathcal{H}	Nombre adimensionnel quantifiant l'hétérogénéité de la distribution de courant ($0 < \mathcal{H} < 1$)
i_0	Densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$)
j	Densité de courant normale à la surface de l'électrode ($A.m^{-2}$)
\vec{j}	Vecteur densité de courant dans l'électrolyte ($A.m^{-2}$)
j_l	Densité de courant limite de diffusion ($A.m^{-2}$)
\vec{j}_s	Densité de courant dans les phases solides ($A.m^{-2}$)
\vec{J}	Flux molaire des espèces solubles ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
k_0	Constante de vitesse de réaction ($m.s^{-1}$)
l	Longueur d'interface électrode/électrolyte dans la représentation 2D (m)
l_c	Longueur des canaux dans la représentation 2D (m)

L_c	Longueur des canaux de la structure nid d'abeilles réelle (m)
n	Nombre d'électron(s) impliqué dans la réaction
\vec{n}	Vecteur normal à la surface
n_c	Nombre de canaux dans la représentation 2D
N_c	Nombre de canaux de la structure nid d'abeilles réelle
p	Pression du liquide (Pa)
Q_e	Débit d'entrée de l'électrolyte dans le modèle hydrodynamique ($m^3.cm^{-2}.s^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
R_A	Rapport de surface entre l'électrode positive et l'électrode négative dans le réacteur réel
r_l	Rapport de longueur entre l'électrode positive et l'électrode négative dans la représentation 2D
S	Section du réacteur réel dans le plan (y,z) (m^2)
S_e	Surface d'injection de l'électrolyte dans le modèle hydrodynamique (m^2)
T	Température (K)
t_r	Temps de renouvellement de la cellule en électrolyte dans le modèle hydrodynamique (s)
\vec{u}	Vecteur vitesse de l'électrolyte ($m.s^{-1}$)
U	Tension de cellule (V)
u_e	Vitesse d'entrée de l'électrolyte ($m.s^{-1}$)
V	Potentiel électronique en phase solide (V)
V_c	Volume d'électrolyte dans le modèle hydrodynamique (m^3)
z	Valence de l'espèce ionique

Caractères grecs

α_o	Coefficient de transfert anodique (oxydation)
α_r	Coefficient de transfert cathodique (réduction)
η	Surtension (V)
κ	Conductivité de l'électrolyte ($S.m^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique de l'électrolyte (Pa.s)
ρ	Masse volumique de l'électrolyte ($kg.m^{-3}$)

ϕ	Potentiel ionique dans l'électrolyte (V)
σ	Conductibilité électronique des domaines solides (S.m ⁻¹)

Indices

i	Espèce ionique (i = Pb ²⁺ , H ⁺ , CH ₃ SO ₃ ⁻)
---	--

Exposants

+	Quantité associée à l'électrode positive
-	Quantité associée à l'électrode négative

Autres

<>	Valeur moyenne
----	----------------

Chapitre V.

Caractérisation de mono-réacteurs Pb-AMS à électrode positive « nid d'abeilles » et « feutre de carbone »

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de prototypes de cellule Pb-AMS comprenant une électrode positive tridimensionnelle de structure « nid d'abeilles ». Le réacteur principalement étudié met en jeu une électrode positive en carbone vitreux obtenue selon un protocole du laboratoire, simple et peu coûteux.

Nous détaillons dans un premier temps la conception de l'électrode nid d'abeilles, le procédé de carbonisation et l'assemblage des différents éléments de cellule. Nous présentons ensuite les différentes expériences de cyclage réalisées sur les prototypes de cellule et comparons certaines données aux prédictions du modèle du chapitre IV. Enfin, nous exposons quelques expériences de cyclage menées sur des cellules dont la structure de carbone vitreux a été avantageusement remplacée par du graphite.

2. Conception des réacteurs

2.1. Fabrication des électrodes positives en carbone vitreux

La matrice servant de base à la fabrication des structures positives en carbone vitreux est constituée d'un bloc rigide d'alvéoles hexagonales de diamètre 3,2 mm, fabriqué par la société Euro-Composites (réf. ECA-I 144). Les parois des alvéoles, constituées de fibres polyaramides, ont une épaisseur d'environ 100 μm . L'ensemble a une densité volumique de 144 kg/m^3 . Une photographie de cette structure est présentée figure V-1.



Figure V-1. Matrice aramide ECA-I 144 (Euro-Composites) à structure nid d'abeilles, utilisée pour fabriquer les électrodes positives des réacteurs Pb-AMS.

Le bloc est ensuite enrobé d'un cadre de résine afin d'assurer une meilleure tenue mécanique lors de l'étape suivante de carbonisation. Un cadre compact et adhérent est obtenu

par chauffage à 60 °C, pendant une journée, d'un mélange de résine phénolique (100 parts), d'éthanol (15 parts), de poudre de carbone (5 parts) et de durcisseur spécifique (5 parts). La figure V-2 montre un bloc nid d'abeilles entouré jusqu'à mi-hauteur d'un cadre de résine.

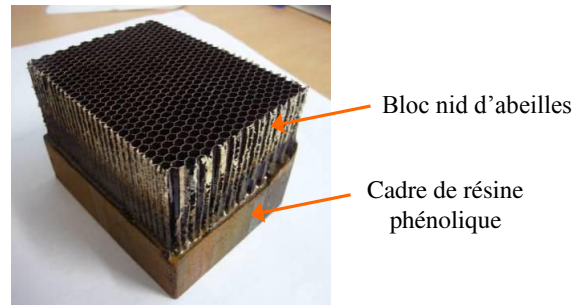


Figure V-2. Cadre de résine entourant le bloc nid d'abeilles pour la carbonisation.

Le bloc entouré de résine est ensuite découpé en tranches qui formeront les futures électrodes. Pour obtenir un matériau conducteur, la structure doit être carbonisée au four sous atmosphère inerte. Le protocole de carbonisation, développé il y a quelques années au laboratoire [Kir07], se compose des étapes suivantes :

- séchage à l'air : chauffage de 20 à 200 °C à 0,2 °C/min,
- carbonisation sous atmosphère inerte (flux d'azote) : chauffage de 200 à 1000 °C à 1,2 °C/min,
- coupure du four et refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

L'étape de carbonisation induit une diminution quasi-isotrope des dimensions de la structure d'environ 20 %. La section de toutes les électrodes carbonisées utilisées dans cette étude est d'environ 8,5 x 6 cm² pour un diamètre D_c d'alvéoles de 0,27 cm (fig. V-3). Le matériau obtenu se compose principalement de carbone vitreux dont la conductivité a été mesurée à environ 7000 S/m. Il est particulièrement fragile et c'est pourquoi le phénomène de rétraction peut endommager légèrement la structure avec apparition de fractures comme il peut être vu sur la figure V-3.

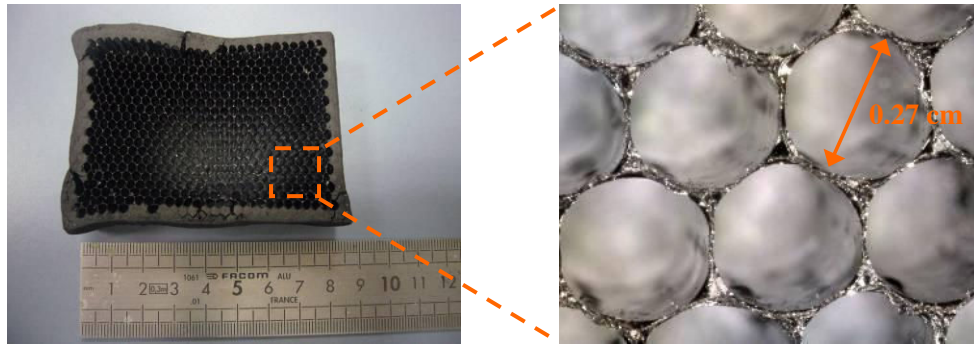


Figure V-3. Structure en carbone vitreux obtenue après carbonisation sous atmosphère d'azote du nid d'abeilles entouré du cadre de résine.

Le cadre est ensuite recouvert d'une couche de cuivre d'environ 50 μm obtenue par électrodépôt à 50 mA/cm^2 dans une solution de sulfate de cuivre/acide sulfurique. Cette métallisation permet de venir souder une patte de cuivre sur l'électrode pour les connexions électriques tout en répartissant au maximum le courant électronique sur l'ensemble de la structure nid d'abeilles.

2.2. Assemblage des éléments

La structure en nid d'abeilles est ensuite maintenue dans un bloc PVC dans lequel est ménagée une ouverture rectangulaire de 6,5 cm x 4,5 cm ne laissant apparaître que les alvéoles (fig.V-4). Une résine époxy est appliquée sur le pourtour de cette ouverture, de manière à isoler de l'électrolyte le cadre de la structure nid d'abeilles (et notamment le cuivre susceptible de s'oxyder), et ainsi localiser le dépôt de PbO_2 uniquement sur les alvéoles. La patte de cuivre débouche en haut du bloc PVC pour les connexions électriques.

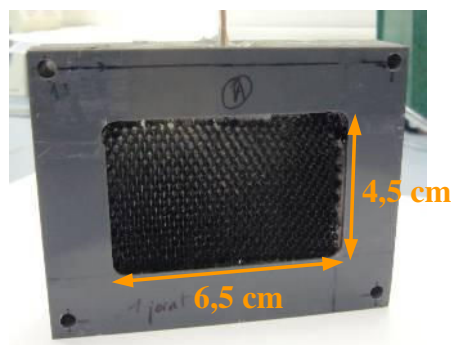


Figure V-4. Cadre PVC entourant la structure nid d'abeilles de l'électrode positive et masquant les bords de cette dernière.

Deux plaques de cuivre constituant les électrodes négatives viennent prendre en sandwich le bloc positif et sont plaquées sur ce dernier par deux blocs PVC. L'étanchéité est assurée par des joints en silicone insérés entre chacun des éléments. L'ensemble est maintenu par boulonnage avec quatre tiges filetées (une dans chaque angle).

L'électrolyte est amené vers le réacteur par deux points d'alimentation situés en bas, en vis-à-vis du bloc PVC de l'électrode positive, et ressort sur la face opposée par deux sorties situées, elles aussi, en vis-à-vis du bloc PVC. Une photographie du réacteur est présentée figure V-5(a) et de l'ensemble « réacteur + réservoir de 1 L + pompe à membrane » sur la figure V-5(b).

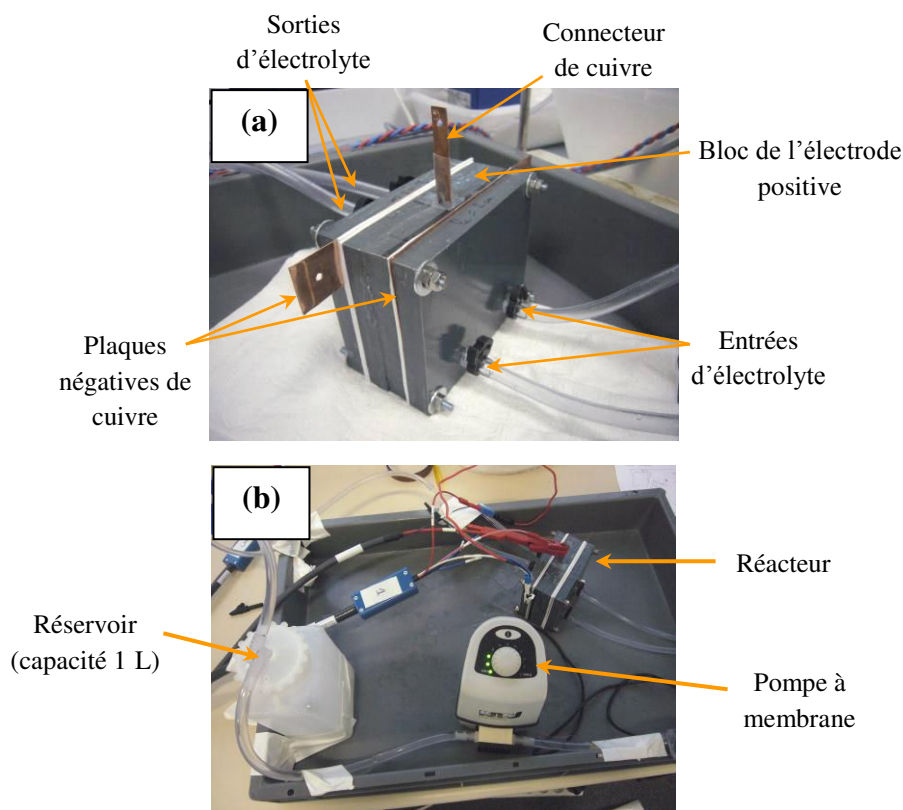


Figure V-5. Photographies : (a) du réacteur et (b) de l'ensemble « réacteur + réservoir + pompe ».

3. Caractérisation en cyclage

3.1. Conditions expérimentales

Les structures de carbone vitreux utilisées en cellule ont toutes la même section apparente ($\sim 6,5 \times 4,5 \text{ cm}^2$) et le même diamètre d'alvéoles ($D_c = 0,27 \text{ cm}$). Trois épaisseurs différentes (L_c) ont été choisies : 0,9 cm, 1,4 cm et 1,8 cm (après carbonisation). Les rapports

de surface R_A correspondant sont ainsi de 6,7, 10,4 et 13,3, respectivement. La distance entre les plaques négatives de cuivre et les extrémités du nid d'abeilles (ou distance inter-électrodes E) est d'environ 0,5 cm pour tous les réacteurs.

Les cellules sont cyclées en mode galvanostatique en appliquant des phases de repos en circuit ouvert de 30 min après chaque charge et chaque décharge. Un spectre d'impédance est enregistré en circuit ouvert après chaque phase de repos, par application d'une tension sinusoïdale d'amplitude 5 mV dans la gamme de fréquence 65 kHz-50 mHz.

Les solutions électrolytiques utilisées ont toutes la même composition initiale, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M, à laquelle sont ajoutées 5 mM d'additif HDTMA pour prévenir la formation de dendrites de plomb et, selon les cas, du NaF à une teneur de 60 mM. Le volume d'électrolyte, les courants appliqués ainsi que les temps de charge sont modifiés selon les expériences, en fonction de la fraction du plomb soluble que l'on souhaite utiliser. L'électrolyte est acheminé à la cellule à un débit constant d'environ 300 mL/min.

3.2. Cyclage à charges longues 1,76 A/3 h

Un premier type de cyclage a été effectué avec deux réacteurs comprenant des longueurs de canaux différentes ($L_c = 0,9$ et 1,8 cm). Les phases de charges se font à 1,76 A, ce qui correspond à une densité de courant moyenne de 30 mA/cm² aux plaques négatives, et durent 3 h. Les décharges se font au même courant jusqu'à ce que la tension de cellule tombe en-deçà d'une certaine valeur (0,5 ou 0,8 V). Un volume de 1 L d'électrolyte est utilisé, avec 60 mM d'additif NaF. Dans cette configuration, les phases de charges consomment environ 0,2 mole de Pb^{2+} (avec production de 0,4 mole de protons), soit un taux d'utilisation de 20 % de la matière active soluble.

Les réponses en tension des deux réacteurs sont présentées figure V-6. Elles sont assez similaires. La première charge se situe autour de 2,1 V et le début de la première décharge autour de 1,4 V. Les charges suivantes sont marquées par la présence, en première partie, du creux de tension qui évolue vers un plateau. Les tensions de décharge, loin d'être constantes, sont caractérisées par une chute progressive jusqu'à la tension de coupure. Les durées des décharges sont réduites par rapport aux charges, avec, sur les cinq premiers cycles et pour les deux réacteurs, un rendement faradique moyen proche de 70 % et un rendement énergétique voisin de 45 %.

Après quelques cycles, de fortes oscillations de la tension de charge apparaissent. Le démontage des éléments a mis en évidence une forte quantité de plomb accumulée sur les plaques négatives en regard du nid d'abeilles (fig. V-7 pour le réacteur $L_c = 1,8$ cm). Des contacts électriques entre ce plomb en croissance et l'électrode positive créent ainsi des courts-circuits, faisant chuter régulièrement la tension de charge. Cette accumulation de matière provient, bien sûr, de l'impossibilité de dissoudre complètement le PbO_2 , comme en témoigne les faibles rendements faradiques, et se traduit par un appauvrissement du plomb dans l'électrolyte. En fin de cyclage du réacteur à $L_c = 1,8$ cm (fig. V-6(b)), la tension de charge subit une augmentation soudaine qui peut être reliée à la disparition quasi-totale du réactif. Le dosage final de l'électrolyte donne, en effet, des concentrations en Pb^{2+} de 0,03 mol/L et en protons de plus de 2 mol/L.

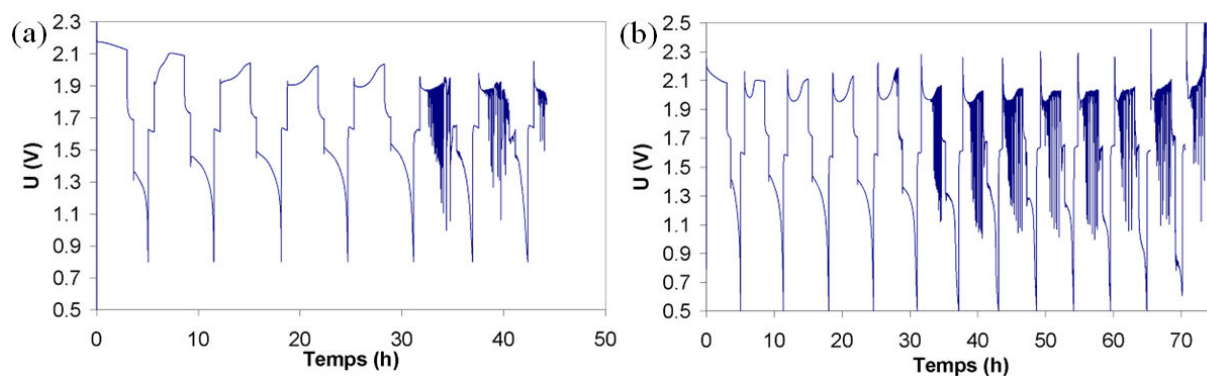


Figure V-6. Cyclage de deux réacteurs à 1,8 A ($\langle j \rangle = 30$ mA/cm²) : (a) $L_c = 0,9$ cm et (b) $L_c = 1,8$ cm. Charges de 3 h (utilisation du plomb : 20 %). NaF 60 mM.

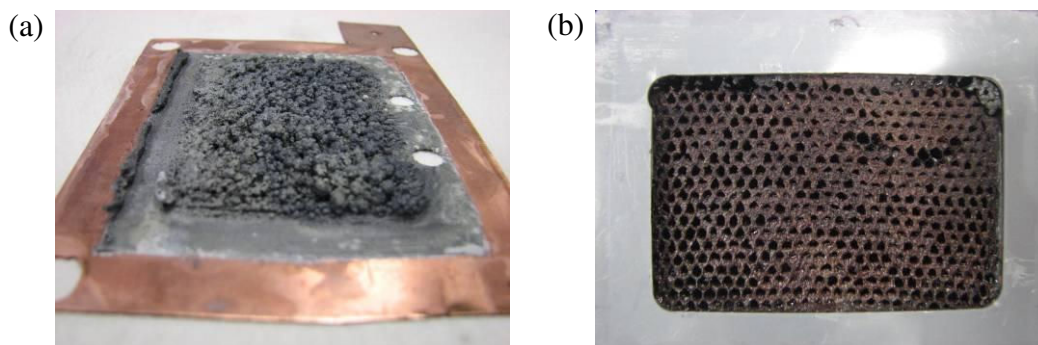


Figure V-7. Accumulation (a) du plomb aux plaques négatives et (b) du dioxyde de plomb à l'électrode positive après le cyclage présenté en fig. V-6(b).

3.3. Cyclage à charges courtes 0,6 A/2 h

Afin d'éviter le phénomène de court-circuit en charge, des cyclages impliquant des dépôts moins importants de matière ont été entrepris en diminuant le courant et le temps de charge. La figure V-8 montre la réponse en tension d'un réacteur ' $L_c = 0,9 \text{ cm}$ ', cyclé à un courant de 0,6 A (10 mA/cm² aux électrodes négatives) avec des charges de 2 h. Le volume d'électrolyte est de 0,5 L, impliquant une consommation de 0,09 mol/L de Pb²⁺ en charge, soit un taux d'utilisation du plomb de 9 %. L'électrolyte contient toujours 60 mM de NaF.

D'une part, on constate, par l'absence d'oscillations dans les tensions de charge, qu'aucun court-circuit ne se produit au cours du cyclage. D'autre part, la tension est proche de 1,5 V en début de décharge pour les premiers cycles (fig. V-8(b)), mais diminue progressivement dès le 10ème cycle pour passer rapidement en-dessous de 1 V (fig. V-8(c)). Les profils de tension de décharge ne sont alors plus caractérisés par un plateau suivi d'une chute finale, mais évoluent à la baisse tout au long de la décharge jusqu'au potentiel de coupure fixé à 0,6 V. Finalement, la cellule ne peut plus être déchargée en approchant du 30^{ème} cycle.

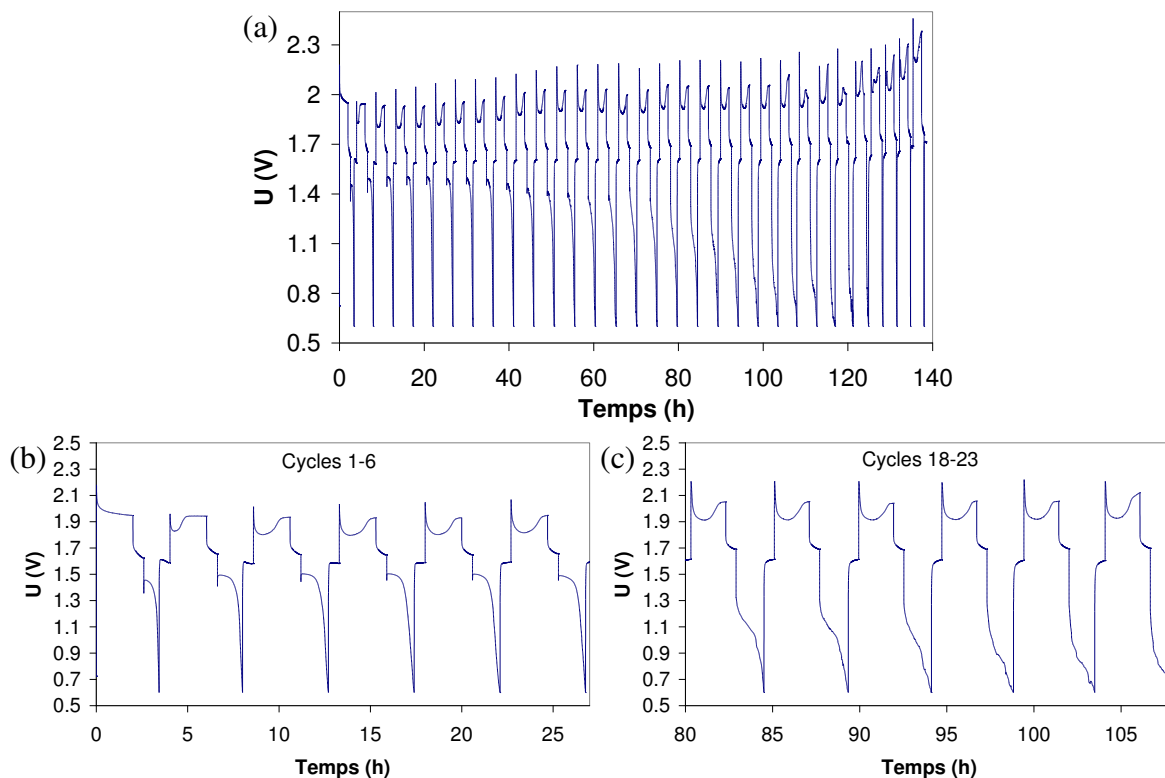


Figure V-8. Réponses en tension du réacteur $L_c = 0,9 \text{ cm}$ cyclé à 0,6 A ($\langle j \rangle = 10 \text{ mA/cm}^2$) : (a) ensemble du cyclage, (b) détail des cycles 1 à 6 et (c) détail des cycles 18 à 23. Durée des charges : 2 h (utilisation du plomb 9 %). NaF 60 mM.

L'évolution des rendements faradique et énergétique est représentée sur la figure V-9. Le rendement faradique se situe entre 70 % et 80 % pour la majorité des cycles et chute à partir du 25ème cycle, quand la durée des décharges devient de plus en plus faible. Le rendement énergétique, quant à lui, passe la barre des 50 % et diminue progressivement à partir du 10ème cycle du fait de l'abaissement de la tension de décharge. Le réacteur voit ainsi ses performances globales drastiquement diminuer en fin de cyclage.

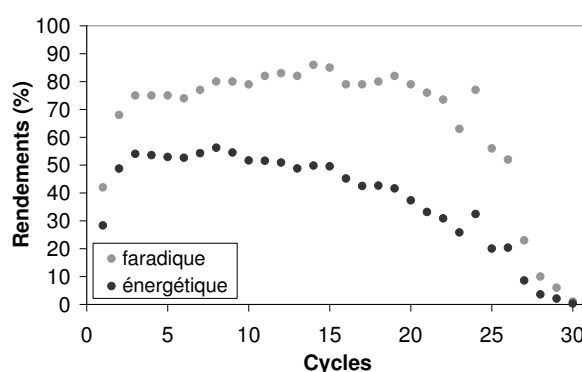


Figure V-9. Rendements faradique et énergétique associés au cyclage de la figure V-8.

La figure V-10 présente les spectres d'impédances enregistrés après la 10ème charge et la 10ème décharge. En fin de charge, le spectre présente un début de demi-cercle associé à une résistance (processus de transfert de charge) d'environ 0,5 Ω . Après la décharge, celle-ci passe à plus de 3 Ω . Des spectres similaires sont enregistrés pour tous les cycles. Ceci semble indiquer que le réacteur est passivé en fin de décharge. Les pics de tensions observés en début de recharge en sont d'ailleurs une confirmation (voir § 2.1.1.1 et 2.1.1.2 du chapitre III).

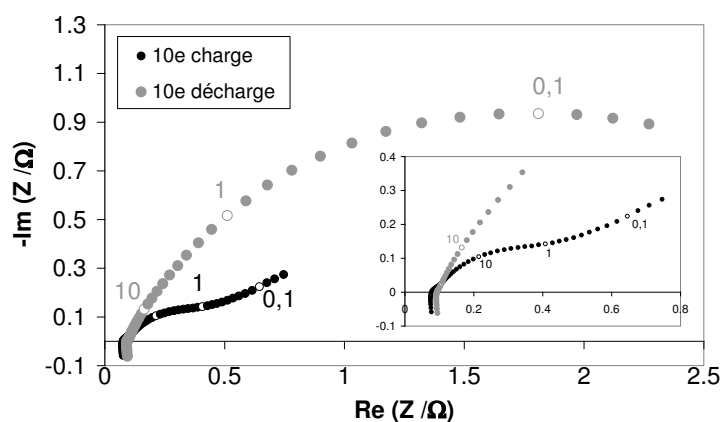


Figure V-10. Spectres d'impédance enregistrés en circuit ouvert au 10ème cycle après la charge et la décharge (cyclage présenté fig. V-8).

Par ailleurs, on constate que la résistance interne de la cellule (R_{int} , obtenue par l'intersection à hautes fréquences du spectre d'impédance avec l'axe réel) se décale vers de plus faibles valeurs au fur et mesure du cyclage (fig. V-11(a)). Ceci trahit l'enrichissement progressif de l'électrolyte en protons qui accroît la conductivité de l'électrolyte. Par ailleurs, comme le montre la figure V-11(b), les valeurs de R_{int} sont globalement plus importantes après les décharges du fait de la consommation d'une partie des protons pour la dissolution du PbO_2 .

Après la 17^{ème} décharge, un dosage de l'électrolyte donne une concentration en protons d'environ 1 mol/L pour une concentration en plomb de 0,6 mol/L. Ceci est cohérent avec le bilan de charge qui implique, au 17^{ème} cycle, une accumulation de 17220 C aux électrodes, équivalents à 0,18 mol d'électrons, et donc une consommation de 0,18 mole de Pb^{2+} , soit 0,36 mol/L. Par ailleurs, la résistance interne est divisée par deux entre le début de cyclage et la fin de la 17^{ème} décharge (elle passe de 0,15 Ω à 0,077 Ω), ce qui est cohérent avec l'augmentation de conductivité prévue par la relation (IV.32) du précédent chapitre pour un électrolyte passant d'une composition de Pb^{2+} 1 M + AMS 0,25 M ($\kappa \sim 12$ S/m) à Pb^{2+} 0,6 M + AMS 1,05 M ($\kappa \sim 24$ S/m).

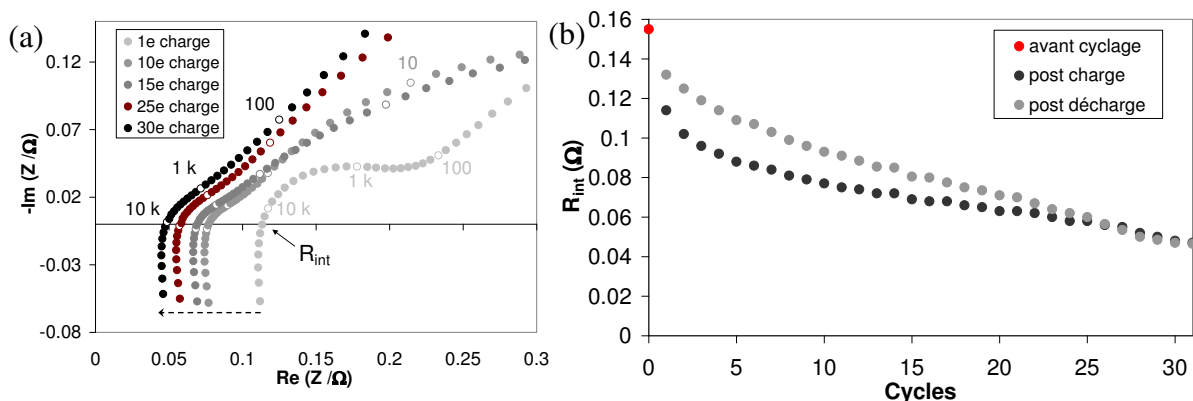


Figure V-11. (a) Zoom « hautes fréquences » des spectres d'impédance enregistrés au cours du cyclage ; (b) variation de la résistance interne de la cellule. Cyclage présenté fig. V-8.

3.4. Effet du fluor

Alors que les cyclages présentés précédemment ont été réalisés avec une quantité significative d'additif fluoré dans la solution électrolytique (60 mM), il est apparu intéressant de cycliser un réacteur sans fluor, de manière à mieux cerner les effets éventuels que celui-ci peut impliquer sur la batterie. La figure V-12 montre les réponses en tension de deux cyclages

réalisés dans un cas sans fluor (réacteur ' $L_c = 1,4$ cm') et dans l'autre avec 60 mM de fluor (réacteur ' $L_c = 0,9$ cm') en électrolyte $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M. La sollicitation en courant est identique au paragraphe précédent (0,6 A, soit 10 mA/cm² aux plaques négatives, pour des charges de 2 h).

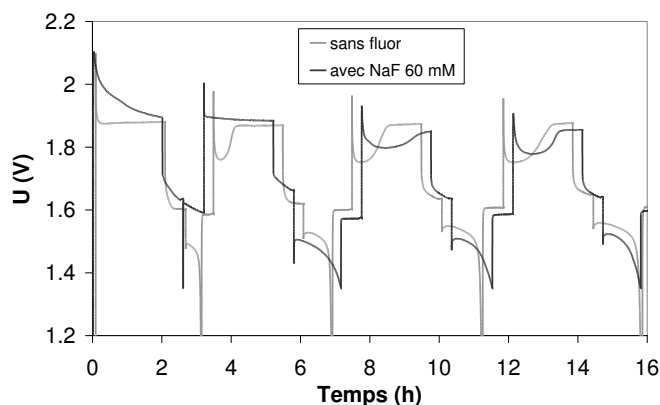


Figure V-12. Effet du fluor (60 mM) sur les réponses en tension pour des cyclages à 0,6 A (courbes noires : $L_c = 0,9$ cm ; courbe grise : $L_c = 1,4$ cm).

Le fluor ne semble avoir une influence significative que sur la première charge pour laquelle la tension est globalement plus importante en présence de 60 mM de NaF et décroît progressivement, passant de ~ 2,05 V en début de charge à 1,9 V en fin de charge. Tous les réacteurs cyclés avec du fluor dans la solution électrolytique présentent cette même évolution de la tension lors de la première charge. A contrario, en l'absence de fluor dans l'électrolyte, la charge du réacteur se fait à tension quasi-constante (1,87 V). Ce phénomène avait déjà été observé au chapitre III (fig. III-37) et est associé à des surtensions supplémentaires pour le dépôt du PbO_2 . Les cycles suivants sont caractérisés par des tensions globalement similaires avec ou sans fluor. Il est à préciser que la tension chute d'avantage en fin de décharge sans fluor du simple fait de l'application d'une tension de coupure plus basse (0,6 V) que celle appliquée avec fluor (1,35 V).

A l'instar de ce que nous avons observé lors des expériences de cyclage du PbO_2 en cellule à trois électrodes (chapitre III), l'utilisation du fluor permet une amélioration très significative de l'adhérence du dioxyde de plomb sur la structure positive. Pour s'en rendre compte, la figure V-13 présente des photographies, prises en fin de cyclage, d'électrolytes contenant ou non 60 mM de NaF. En l'absence d'additif, de nombreuses particules de PbO_2 noircissent la solution, alors qu'en présence de 60 mM de NaF très peu de particules sont observées et l'électrolyte reste translucide. Grâce au fluor, la majorité du dioxyde de plomb

non dissous est maintenu sur les alvéoles du nid d'abeilles tout au long du cyclage et ne passe pas en solution (cf. fig. V-7(b)).

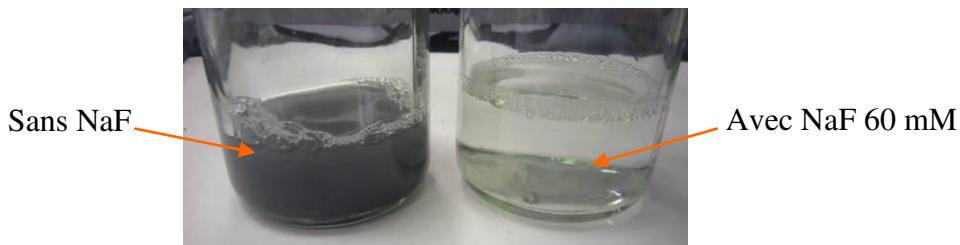


Figure V-13. Aspect en fin de cyclage des solutions électrolytiques contenant ou non du NaF.

3.5. Confrontation avec le modèle

Certaines données expérimentales issues des cyclages des prototypes ont été comparées aux prédictions du modèle électrochimique bidimensionnel développé sous Comsol au chapitre précédent. Les données facilement exploitables sont, d'une part, l'épaisseur du dioxyde de plomb obtenu après une charge et, d'autre part, les réponses en tension des cellules.

3.5.1. Epaisseur du PbO_2 après une charge

L'épaisseur de dioxyde de plomb déposée sur les bords du nid d'abeilles après une charge est facilement mesurable par une observation microscopique de la structure de l'électrode positive par la tranche, et peut être comparée à l'épaisseur théorique obtenue à partir de la valeur du courant prédite à cet endroit par le modèle.

Pour cela, un réacteur avec une longueur de canaux L_c de 1,8 cm a été chargé pendant 3 h à un courant de 1,2 A (20 mA/cm² aux plaques négatives) avec 1 L d'électrolyte contenant initialement $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M (consommation théorique de 0,13 mol/L de Pb^{2+}). La figure V-14 présente une photographie des alvéoles obtenue au microscope après rinçage et démontage de la cellule. Le dépôt obtenu est bien adhérent au carbone et présente le même aspect sur toutes les alvéoles. Ceci confirme la prédiction du modèle (§ 4.2.1 du chapitre IV) selon laquelle l'ensemble des canaux serait utilisé de manière similaire.

Comme représenté sur la figure V-14, l'épaisseur du dépôt mesurée sur les extrémités des canaux vus par la tranche ($e_{\text{mesurée}}$) est égale à l'épaisseur du carbone ($e_{\text{carbone}} \sim 100 \mu\text{m}$)

plus deux fois l'épaisseur de PbO_2 déposée aux extrémités de chaque canal (e_{PbO_2}). En faisant de multiples mesures (plusieurs dizaines) en différents endroits de la structure et sur les deux extrémités, on obtient une valeur moyenne de $e_{\text{PbO}_2} = 50 \mu\text{m}$.

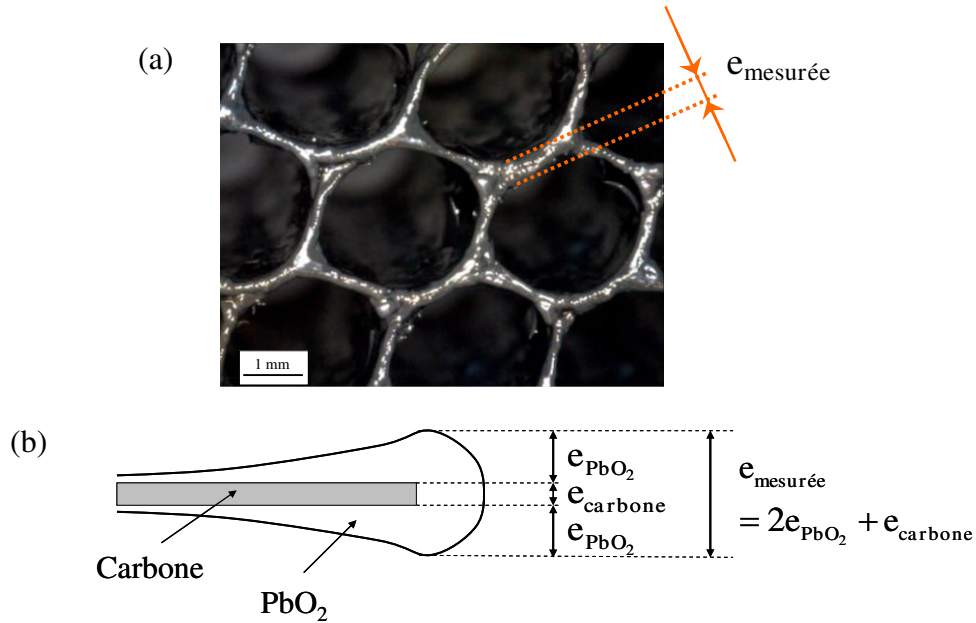


Figure V-14. (a) Aspect du dioxyde de plomb déposé sur l'électrode positive ($L_c = 1,8 \text{ cm}$, $D_c = 0,27 \text{ cm}$) après charge de la cellule à $1,2 \text{ A}$ pendant 3 h ; (b) représentation du dépôt à l'extrémité des canaux avec détail des épaisseurs caractéristiques.

La distribution du courant de charge a été simulée avec la représentation bidimensionnelle du chapitre IV, en utilisant les dimensions $d_c = 0,12 \text{ cm}$ et $l_c = 1,8 \text{ cm}$ pour assurer un rapport de longueur r_l proche du rapport réel de surface d'électrodes R_A (~ 13). Le modèle est sollicité avec une densité de courant moyenne $\langle j^- \rangle$ de -20 mA/cm^2 comme dans le cas expérimental, en fixant la composition de l'électrolyte à $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 1:0,25$. La distribution de courant obtenue, semblable à celles présentées en figure IV-13 au chapitre précédent, se caractérise par une densité de courant moyenne $\langle j^+ \rangle$ de $1,5 \text{ mA/cm}^2$ ($= \langle j^- \rangle / r_l$) et par une valeur maximale j_{max}^+ de $3,2 \text{ mA/cm}^2$ sur les extrémités. L'épaisseur de PbO_2 attendue sur les extrémités après un temps de charge t_{ch} est donnée par :

$$e_{\text{PbO}_2} = \frac{j_{\text{max}}^+ M_{\text{PbO}_2} t_{\text{ch}}}{2 \rho_{\text{PbO}_2} F} \quad (\text{V.1})$$

avec M_{PbO_2} la masse molaire du dioxyde de plomb ($239,2 \text{ g/mol}$), ρ_{PbO_2} sa masse volumique ($\sim 9,8 \text{ g/cm}^3$) et F la constante de Faraday. Ainsi, après trois heures de charge, l'épaisseur de

dépôt attendue aux extrémités est de 44 μm , ce qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement.

3.5.2. Réponse en tension

La réponse en tension du réacteur ' $L_c = 1,4 \text{ cm}$ ' cyclé en électrolyte non fluoré (cf. § 3.4) a été comparée à la tension prédite par le modèle bidimensionnel correspondant ($d_c = 0,12 \text{ cm}$, $l_c = 1,4 \text{ cm}$, $r_1 \sim 10$).

Expérimentalement, le cyclage comprend des charges de 2 h à 0,6 A (10 mA/cm² aux plaques négatives), soit une consommation d'environ 0,1 mol/L de Pb²⁺ et une production d'environ 0,2 mol/L de H⁺ dans le demi-litre d'électrolyte contenant initialement [Pb²⁺]:[H⁺] = 1:0,25. Ainsi, la première charge implique une variation de composition électrolytique de [Pb²⁺]:[H⁺] = 1:0,25 vers $\sim 0,9:0,45$. Du fait de l'accumulation des matières actives au cours du cyclage, la composition de l'électrolyte évolue comme nous l'avons vu vers une plus faible teneur en plomb(II) et une plus forte teneur en protons. Elle peut être estimée en début et en fin de chaque étape du cyclage par un bilan faradique. A la fin du 6ème cycle, la composition est ainsi estimée à [Pb²⁺]:[H⁺] = 0,77:0,71.

Dans le modèle, les tensions ne peuvent être simulées que pour des compositions d'électrolyte précises, variant de [Pb²⁺]:[H⁺] = 1 :0,25 à [Pb²⁺]:[H⁺] = 0,6:1,05 par pas de 0,1 M de Pb²⁺ (voir tableau IV-2 du chapitre IV). Des interpolations linéaires ont donc été nécessaires pour estimer les tensions correspondant aux compositions intermédiaires. Par exemple, la composition moyenne de l'électrolyte pour la première charge est de [Pb²⁺]:[H⁺] $\sim 0,95:0,35$. La tension de première charge est estimée constante en moyennant les deux tensions simulées en électrolytes 1:0,25 et 0,9:0,45.

La figure V-15 présente la comparaison entre le profil expérimental de la tension de cellule et les tensions prédites par le modèle à chacune des étapes. Nous rappelons (cf. § 3.2.2 du chapitre IV) que les grandeurs simulées n'ont de sens qu'au niveau des plateaux de tension de fin de charge et en début de décharge, i.e. quand le dioxyde de plomb a une structure compacte. Dans ces zones, on constate une bonne adéquation entre les données du modèle et les mesures. L'augmentation de la tension de début de décharge au fur et à mesure des cycles (1,48 V au 1er cycle, 1,57 V au 6ème cycle) est, en particulier, très bien représentée par le modèle. Elle est liée, comme nous l'avons discuté, à l'accélération de la cinétique de dissolution du PbO₂, ainsi qu'à la meilleure conductivité de l'électrolyte, à la faveur de

l'accumulation d'acide dans l'électrolyte (cf. fig. IV-19). Une légère différence est à noter entre les prédictions et les valeurs mesurées pour les tensions de charge, qui tente cependant à s'estomper au cours des cycles. Ces différences peuvent être dues aux résistances de contact non prises en compte dans le modèle et/ou à la moins bonne conductivité du carbone vitreux qui n'est pas complètement recouvert de dioxyde de plomb en début de cyclage.

Il est également à noter que la résistance interne de la cellule mesurée avant cyclage est de $0,11 \Omega$, impliquant $0,11 \text{ V}$ de chutes ohmiques pour 1 A prescrit à la cellule ($\sim 17 \text{ mA/cm}^2$ aux plaques négatives), soit $6,6 \text{ mV}$ pour 1 mA/cm^2 prescrit aux plaques négatives. Ceci est proche de la valeur calculée par le modèle pour ce réacteur en électrolyte $[\text{Pb}^{2+}]:[\text{H}^+] = 1:0,25$, soit environ $5,7 \text{ mV}$ de chutes ohmiques par mA/cm^2 aux plaques négatives (cf. chapitre IV, § 4.2.3.3, tableau IV-6).

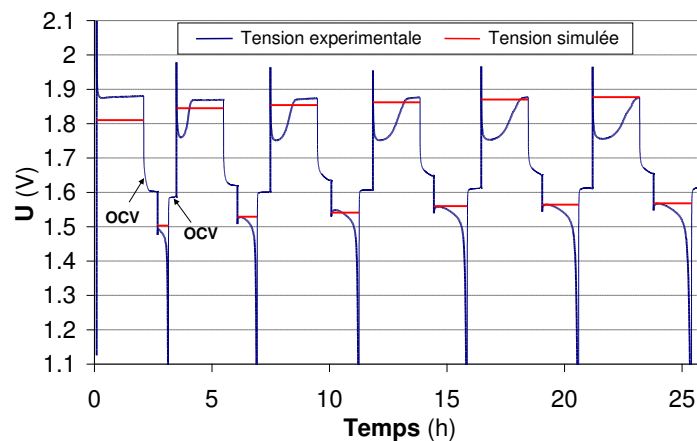


Figure V-15. Comparaison entre la réponse en tension du réacteur ' $L_c = 1,4 \text{ cm}$, $D_c = 0,27 \text{ cm}$ ' cyclé sans fluor à $0,6 \text{ A}$ (10 mA/cm^2 aux plaques négatives) et les prédictions du modèle 2D correspondant ($l_c = 1,4 \text{ cm}$, $d_c = 0,12 \text{ cm}$).

3.6. Cyclage en décharge partielle

Pour tenter d'améliorer la durée de vie des cellules, un cyclage à décharges partielles a été entrepris avec le réacteur ' $L_c = 1,4 \text{ cm}$ '. Celui-ci est préalablement chargé à $1,2 \text{ A}$ pendant 3 h (charge initiale), puis des cycles 'décharge $1,5 \text{ h}$ / recharge $1,5 \text{ h}$ ' sont appliqués à un courant de $0,6 \text{ A}$ (l'exception du premier cycle dont la décharge et la recharge durent chacune 1 h) avec une tension d'arrêt des décharges fixée à $1,1 \text{ V}$. Ainsi, la profondeur des décharges est de 25% par rapport à la charge initiale. Le réservoir contient initialement $0,5 \text{ L}$

d'électrolyte $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$ avec 60 mM de fluor, dont la composition évolue théoriquement vers $[Pb^{2+}]:[H^+] = 0,73:0,79$ après la charge initiale de 3 h.

3.6.1. Caractérisation en tension

Les réponses en tension sont présentées en figure V-16 et l'évolution des rendements faradique et énergétique, ainsi que celle de la résistance interne de cellule sont présentées en figure V-17.

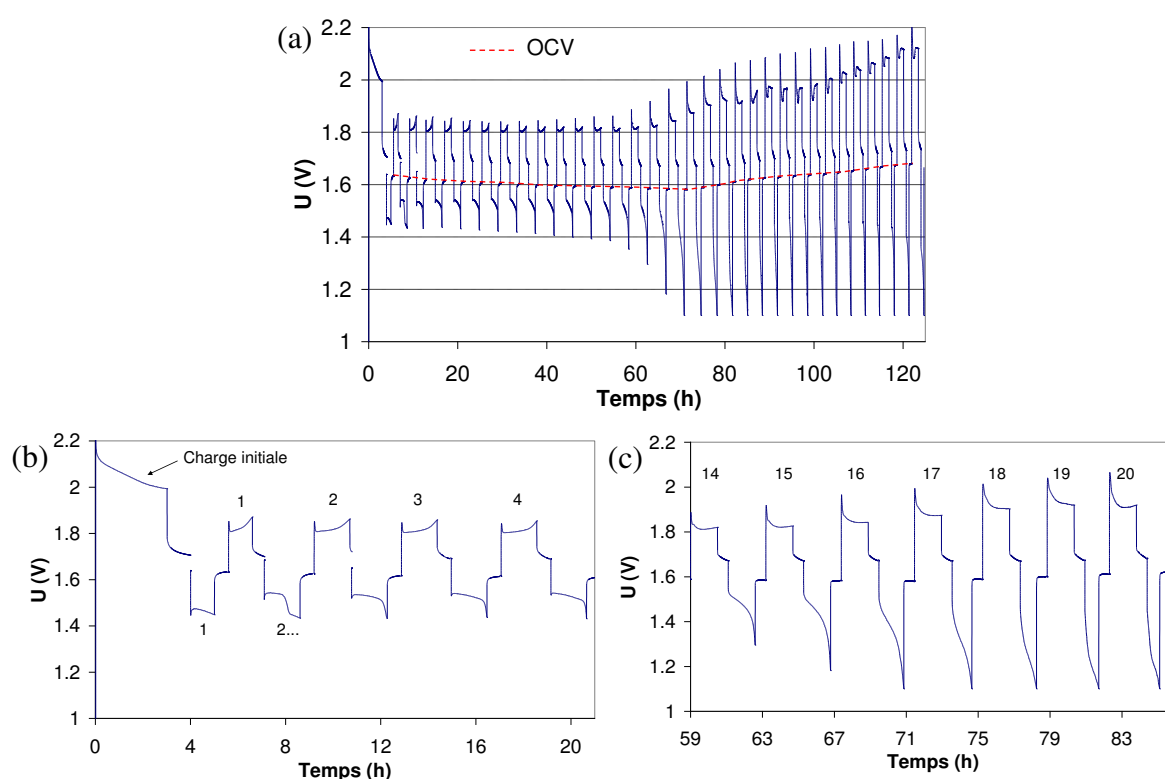


Figure V-16. (a) Réponse en tension du réacteur ' $L_c = 1,4$ cm' en décharge partielle (25 %) ; (b) cycles 1-4 ; (c) cycles 15-20. Charge initiale à 1,2 A / 3h. Cycle 1 : décharge 1h / charge 1h à 0,6 A. Cycle suivants : décharge 1,5h / charge 1,5h à 0,6 A (utilisation du plomb : 7 %).

La charge initiale se caractérise par une diminution progressive de la tension de ~ 2,13 V à 1,99 V du fait de la présence de fluor. Pendant les recharges suivantes, la tension ne remonte pas jusqu'à son plateau, un phénomène déjà observé en décharge partielle par Pletcher [Ple04]. A la lumière des résultats du chapitre III (§ 2.2), ceci suggérerait que le dioxyde de plomb ne recouvre pas complètement sa compacité en fin de recharge.

La décharge 2 se décompose en deux parties : une première d'une durée d'environ 1 h à 1,54 V et une seconde d'une durée de 30 min à $\sim 1,44$ V (cf. fig. V-16(b)). Cette évolution s'interprète de manière similaire aux sauts de potentiels observés au chapitre III (fig. III-19 et III-22). En effet, la première partie de décharge correspondrait à la dissolution de la couche poreuse formée pendant la recharge 1 (qui dure 1 h), alors que la seconde correspondrait au début de la dissolution du PbO_2 compact issu de la charge initiale. Les décharges suivantes associées à un rendement faradique de 100 % se font à une tension voisine de 1,52 V et mettraient en jeu la dissolution de PbO_2 poreux formée pendant les phases de charge.

A partir du cycle 15, la tension de fin de décharge diminue significativement et à la décharge 17 elle atteint la limite de 1,1 V (les rendements faradiques passent alors en-dessous de 100 %). La tension de décharge devient de plus en plus basse aux cycles suivants (fig. V-16(c)) et les rendements faradiques s'écroulent en même temps que les rendements énergétiques, comme le montre la figure V-17(a). A ce stade, il y a accumulation des matières actives comme l'atteste la chute de résistance interne qui trahit, ici encore, l'acidification de l'électrolyte (fig. V-17(b)). Cette acidification se traduit également par l'augmentation de la tension de circuit ouvert (fig. V-16(a)), comme prévu par les mesures des potentiels d'abandon rapportées au chapitre IV (tableaux IV-2 et IV-6). Après une trentaine de cycles, la concentration en plomb n'est plus que de 0,2 mol/L.

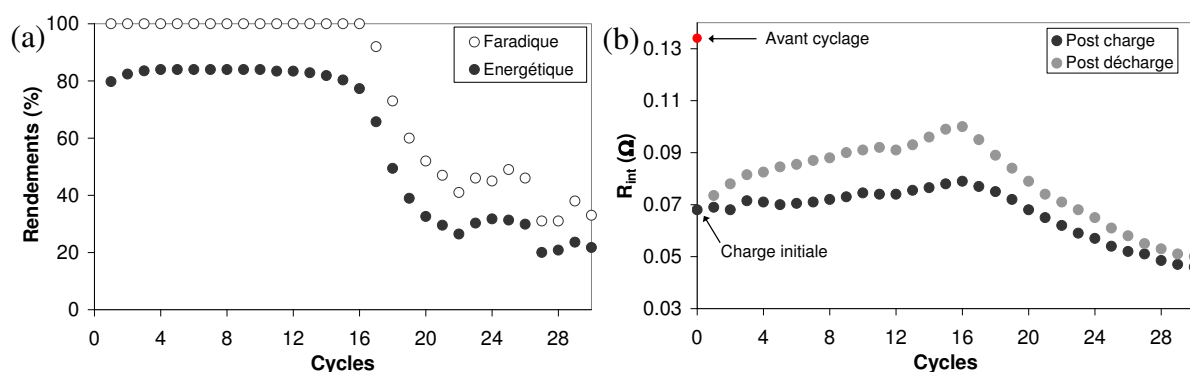


Figure V-17. (a) Rendements faradique et énergétique et (b) résistance interne de cellule lors du cyclage à décharge partielle de la figure V-16.

Comme reporté sur la figure V-18, l'aspect des spectres d'impédance montre clairement qu'il y a une corrélation entre l'abaissement des tensions de fin de décharge vers 1,1 V (cycles 15 à 17) et l'augmentation de la résistance de polarisation. En fin de décharge

de tous les cycles postérieurs au cycle 17 (associées à une tension de 1,1 V), les spectres présentent un arc de cercle bien défini de diamètre proche de $1,4 \Omega$.

De manière similaire, en recharge, la tension se décale petit à petit (à partir des cycles 14-15) vers de plus fortes valeurs, et les spectres d'impédances enregistrés en fin de charge font apparaître un arc de cercle dont le diamètre croît de plus en plus (fig. V-19). Cette évolution à la hausse des tensions de charge est similaire à ce qui est observé vers la fin du cyclage à décharges totales présenté sur la figure V-8 et semble associée à passivation de l'électrode positive.

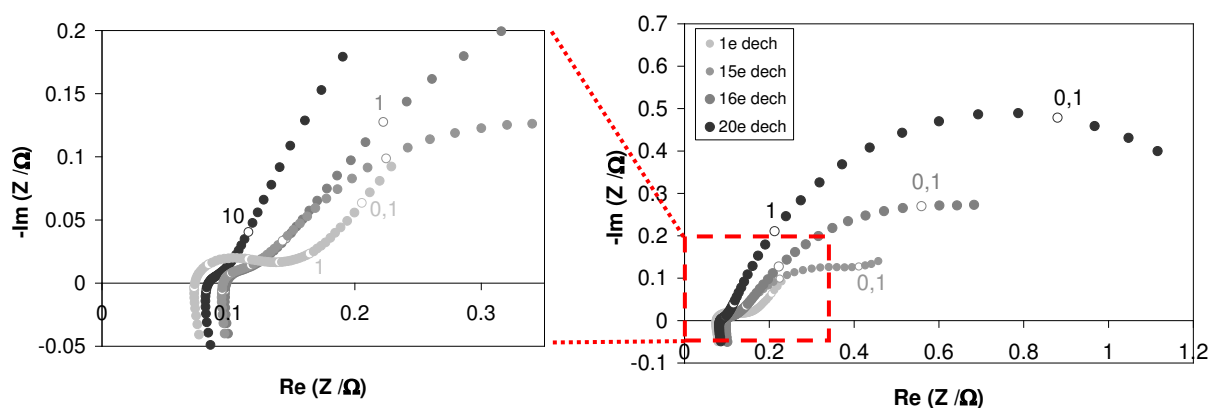


Figure V-18. Evolution des spectres d'impédance obtenus en fin des 1ère, 15ème, 16ème et 20ème décharges du cyclage à décharges partielles présenté en figure V-16.

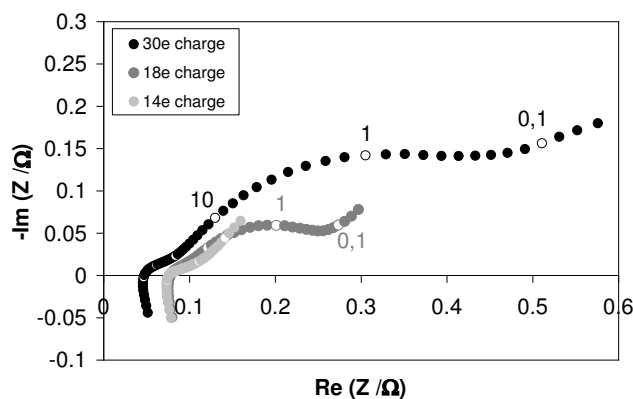


Figure V-19. Evolution des spectres d'impédance obtenus en fin de 14ème, 18ème, et 30ème charge du cyclage à décharges partielles présenté en figure V-16.

3.6.2. Aspect des dépôts

La figure V-20 présente des photographies d'une des plaques négatives en fin de cyclage. Ici encore, la majorité du plomb s'est déposé sur le rectangle situé en regard du nid

d'abeilles. Le matériau apparaît relativement compact et bien adhérent sur le cuivre, contrairement à celui présenté en figure V-7. Ceci est dû d'une part à la plus faible quantité de matière accumulée (le volume d'électrolyte est de 0,5 L au lieu de 1 L dans le cas du § 3.2), mais aussi probablement au plus faible courant appliqué (densité de courant moyenne de 10 mA/cm² au lieu de 30 mA/cm², aux plaques négatives). Il est à noter que le dépôt de plomb est tout à fait semblable sur les deux plaques de cuivre, ce qui suggère un fonctionnement symétrique du réacteur en accord avec les prévisions du modèle électrochimique.

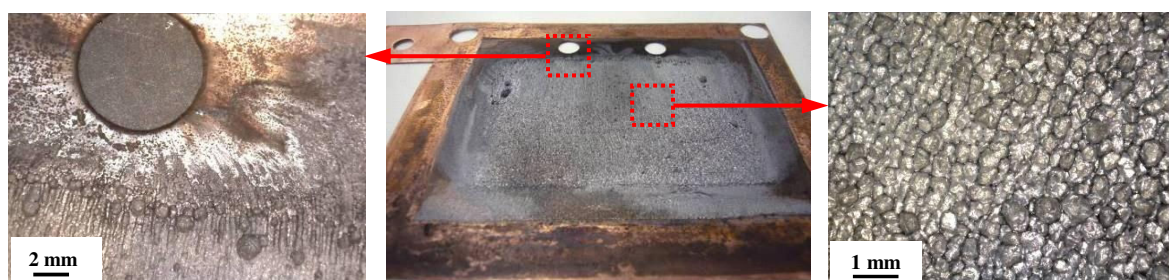


Figure V-20. Dépôt de plomb accumulé sur une des plaques négatives en fin de cyclage à décharges partielles.

La figure V-21 illustre, quant à elle, l'aspect au microscope optique du nid d'abeilles après la première charge (V-21(a)) et en fin de cyclage (V-21(b) et (c)). Les résidus de dioxyde de plomb accumulés sont bien visibles et se présentent sous la forme d'une pâte brunâtre relativement peu adhérente à l'électrode. Plusieurs lamelles semblent se détacher des parois des alvéoles, quoiqu'aucune perte de matière ne soit notée dans l'électrolyte au cours du cyclage.

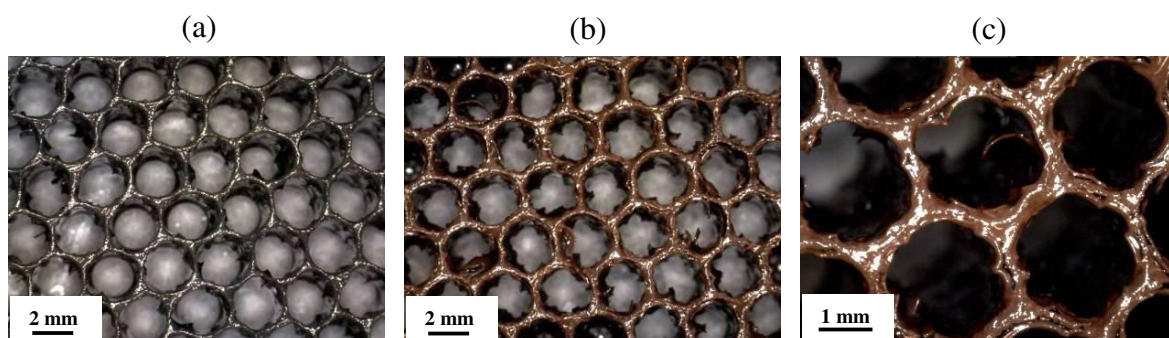


Figure V-21. Aspect du dioxyde plomb formé après la charge initiale (a), et accumulé sur les alvéoles à la fin du cyclage à décharges partielles (b-c).

3.7. Cyclage en limitant les chutes de tension de décharge

3.7.1. Influence de la tension de coupure

Un dernier mode de cyclage a été mis en œuvre en rehaussant la tension de coupure des décharges de manière à éliminer les périodes de faible tension propices à la passivation. Les charges se font à 0,6 A (10 mA/cm² aux plaques négatives) pendant 2 h, et les périodes de décharges sont appliquées avec le même courant jusqu'à ce que la tension atteigne la limite basse fixée à 1,35 V. Le réservoir est rempli de 0,5 L d'électrolyte avec 60 mM de fluor (taux d'utilisation de 9 % du plomb en charge) et le réacteur utilisé est le ' $L_c = 1,8$ cm'.

La réponse en tension, les rendements faradique et énergétique ainsi que l'évolution de la résistance interne apparaissent sur la figure V-22. On constate que l'arrêt des décharges à 1,35 V limite drastiquement le rendement faradique, qui se situe autour de 50 %, alors que les rendements faradiques du réacteur cyclé dans les mêmes conditions avec une tension de coupure de 0,6 V se situent entre 70 et 80 % (fig. V-9, § 3.3). De ce fait, le rendement énergétique de la cellule ne dépasse guère les 40 %, et la composition de l'électrolyte dérive rapidement comme l'atteste l'augmentation de la tension de circuit ouvert et la diminution de résistance interne.

A la 21ème charge, le plomb est quasiment épuisé dans l'électrolyte, comme l'atteste un dosage réalisé en fin de cyclage, et la tension augmente alors brutalement (dégazage d'oxygène). Ceci est en accord avec le bilan de charge, qui donne une perte de 49500 C, correspondant à une demi-mole d'électrons, soit une mole par litre de plomb(II). L'électrolyte contient donc, en fin de cyclage, environ 2,25 mol/L d'acide. La chute de résistance interne de 0,13 Ω avant la première charge à 0,03 Ω en fin de cyclage, soit un facteur ~ 4 , est en accord avec l'augmentation théorique de conductivité de l'électrolyte de 12 S/m pour $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$ à 44 S/m pour $[Pb^{2+}]:[H^+] = 0:2,25$.

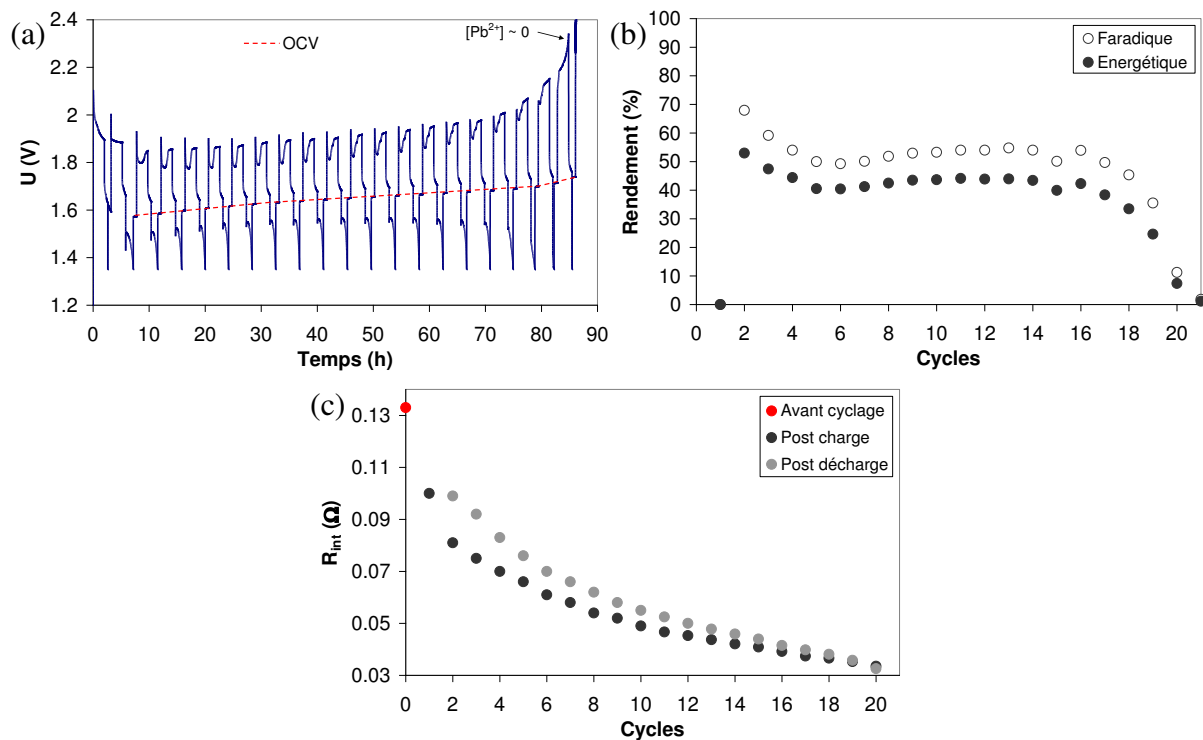


Figure V-22. (a) réponse en tension, (b) rendements faradique et énergétique et (c) évolution de la résistance interne pour le cyclage du réacteur ' $L_c = 1,8 \text{ cm}^2$ ' à $0,6 \text{ A}$ (10 mA/cm^2 aux plaques négatives) avec une tension de coupure des décharges de $1,35 \text{ V}$. Charges de 2h (utilisation du plomb : 9 %).

On constate néanmoins que le phénomène de diminution de la tension de décharge est ici retardé par rapport à la cellule présentée au paragraphe 3.3 qui était déchargée avec une tension de coupure de $0,6 \text{ V}$. Ceci est illustré sur la figure V-23, qui présente l'évolution de la tension moyenne de décharge au cours du cyclage pour les deux tensions de coupure. La cellule déchargée jusqu'à $0,6 \text{ V}$ commence à voir sa tension chuter régulièrement dès le 10ème cycle, alors que ce phénomène ne se produit qu'à partir du 18ème cycle pour la cellule déchargée jusqu'à $1,35 \text{ V}$. Cependant, ce décalage progressif de la tension de décharge vers le bas ne semble pas être enrayé pour autant en rehaussant la tension de coupure, puisque les décharges des derniers cycles de la figure V-22 sont clairement avortées avant l'épuisement du plomb dans l'électrolyte.

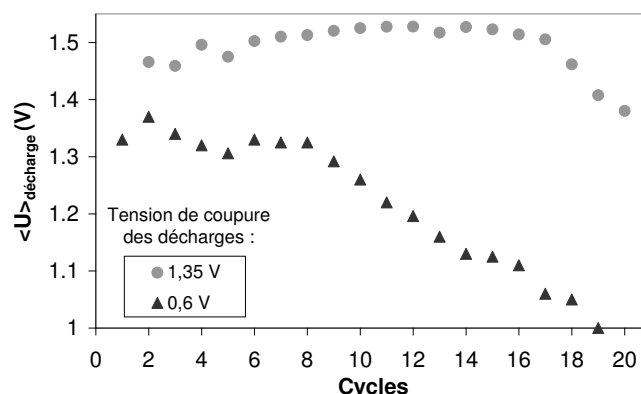


Figure V-23. Evolution de la tension moyenne de décharge en fonction de la tension de coupure appliquée : 0,6 V (réacteur ' $L_c = 0,9 \text{ cm}'$ ') et 1,35 V (réacteur ' $L_c = 1,8 \text{ cm}'$ '). Cyclage à 0,6 A (10 mA/cm² aux plaques négatives) avec charges de 2 h (utilisation du plomb de 9 %).

3.7.2. Fin de décharge en mode potentiostatique

Toujours dans l'idée d'éviter les chutes de tension en fin de décharge, le réacteur ' $L_c = 1,4 \text{ cm}'$ ' a été cyclé à 0,6 A (10 mA/cm² aux plaques négatives) avec un protocole de décharge en deux temps :

- premier temps : décharge galvanostatique à 0,6 A jusqu'à ce que la tension atteigne 1,4 V,
- second temps : palier de tension à 1,4 V pendant deux heures.

Le palier de tension peut permettre de poursuivre la décharge de la batterie après la période galvanostatique, afin d'augmenter le rendement faradique et éviter ainsi un épuisement trop rapide du plomb dans l'électrolyte, comme c'est le cas pour la cellule précédente. Les autres paramètres de cyclage sont identiques au cas précédent, avec des charges de 2 h dans un volume de 0,5 L d'électrolyte fluoré à 60 mM (utilisation du plomb de 9 % par charge).

La figure V-24 représente les réponses en courant et en tension du système et les rendements faradiques associés à chaque cycle. Au vu de l'augmentation rapide de la tension de charge et de la chute brutale du rendement faradique, on constate clairement que les périodes potentiostatiques ne font que dégrader la cyclabilité de la cellule. Dès le 6^{ème} cycle en effet, les phases galvanostatiques ne sont plus possibles du fait que la tension associée est inférieure à 1,4 V et seule la phase potentiostatique a lieu. Le courant de décharge passant

dans le circuit pendant ces phases à tension constante diminue rapidement pour atteindre une valeur presque nulle après deux heures. Au fur et à mesure des cycles, le courant total de décharge est de plus en plus faible et la cellule ne peut quasiment plus être déchargée.

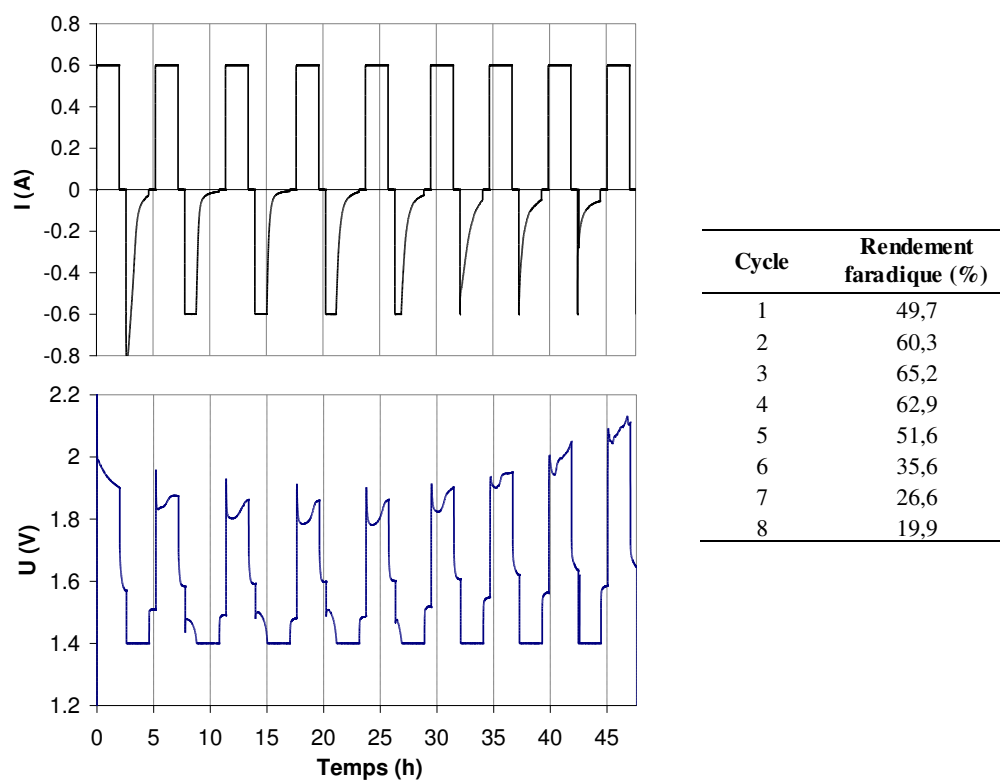


Figure V-24. Réponse en courant et en potentiel du réacteur ' $L_c = 1,4$ cm' cyclé à 0,6 A (10 mA/cm² aux plaques négatives) avec des décharges comprenant une première phase galvanostatique à 0,6 A jusqu'à 1,4 V, suivie d'une seconde phase à tension constante de 1,4 V. Charges de 2 h en électrolyte 0,5 L (utilisation du plomb par charge : 9 %).

3.8. Discussion

De ces différentes caractérisations, il ressort que les prototypes de réacteurs à nid d'abeilles conçu selon le protocole décrit au paragraphe 2.1 présentent une cyclabilité très limitée. Au total, trois modes de défaillance peuvent être identifiés suivant les conditions expérimentales :

(1) Apparition de courts-circuits pendant les périodes de charges, quand la quantité de matière déposée à chaque cycle est importante (§ 3.2). Ces courts-circuits proviennent du contact entre le plomb en croissance aux plaques négatives et l'électrode positive. Ils peuvent

être évités en déposant une quantité plus faible de matière, c'est-à-dire en diminuant le temps de charge et/ou le courant.

(2) Abaissement progressif de la tension de décharge au cours du cyclage et augmentation simultanée de la tension de charge (§ 3.3 et 3.6). Les décharges sont alors avortées de plus en plus tôt et la cellule ne peut finalement plus être déchargée au bout d'une trentaine de cycles. Ce décalage des tensions s'accompagne d'une chute significative des rendements faradique et énergétique.

(3) Disparition du plomb(II) dans l'électrolyte qui entraîne une augmentation soudaine de la tension de charge suite à la production d'oxygène (§ 3.7.1).

Ces modes de défaillances sont tous le résultat de la mauvaise redissolution du dioxyde de plomb. Les rendements faradiques dépassant rarement 80 %, une importante quantité de matière s'accumule aux électrodes, à l'origine des défaillances (1) et (3). Ces mêmes phénomènes ont, par ailleurs, été rapportés dans la littérature pour les cellules à électrodes planes (chapitre I, § 2.4.2)

L'augmentation progressive des surtensions décrite en (2) constitue un nouveau mode de défaillance, qui semble dans notre cas inévitable, conduisant à l'impossibilité de décharger le réacteur alors même qu'il reste une quantité significative d'espèces actives dans l'électrolyte. Ce phénomène est très similaire à ce qu'il se passe pour le cyclage du PbO_2 en forte acidité dans les cellules à trois électrodes (voir, par exemple, la réponse en tension de la figure III-1(c) du chapitre III). Les spectres d'impédance enregistrés après les phases de décharge des réacteurs (fig. V-10 et V-18) sont également semblables au spectre (2) de la figure III-4, avec un arc de cercle s'étendant sur l'ensemble des fréquences, qui traduirait la passivité de l'électrode positive. Dans le cas des réacteurs, cependant, le phénomène de passivation ne semble pas associé à une forte acidité de l'électrolyte, puisqu'il se produit dès les premiers cycles, quand la concentration en protons est encore bien inférieure à 1 mol/L.

L'origine de cette passivation plus rapide des électrodes en nid d'abeilles, par rapport aux électrodes à disque de carbone utilisées dans le chapitre III, est difficile à expliquer. Les deux différences principales que l'on peut mettre en exergue entre le fonctionnement des prototypes et celui des cellules à trois électrodes sont :

- les propriétés du carbone vitreux. Si ce matériau sert dans les deux cas de substrat pour le dépôt du PbO_2 , il est beaucoup plus fin pour le nid d'abeilles, dont les alvéoles sont constituées de parois d'environ 100 μm d'épaisseur,

- l'hydrodynamique de l'électrolyte, avec présence probable de zones de très faible convection dans le réacteur, ainsi que le suggère le modèle 3D développé au chapitre IV. La majorité des canaux seraient ainsi très peu alimentés en fluide, ce qui pourrait influencer les mécanismes de dissolution du PbO_2 .

Pour discriminer ces deux causes potentielles de défaillance, nous avons effectué le cyclage du PbO_2 sur un fragment de nid d'abeilles ($\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$) comprenant des alvéoles de même diamètre que pour les prototypes ($D_c = 0,27 \text{ cm}$), mais de très faible profondeur ($L_c = 0,2 \text{ cm}$), carbonisé selon le protocole décrit au paragraphe 2.1. L'échantillon est cyclé dans la cellule à trois électrodes (cf. annexe 1) avec forte agitation. Dans cette configuration, une bonne convection est assurée pour l'ensemble des alvéoles. La composition de l'électrolyte est, comme pour les réacteurs, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M + NaF 60 mM. Le courant appliqué (10 mA, soit $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$) et le temps de dépôt (1 h) impliquent une utilisation de moins de 1 % du plomb soluble à chaque cycle.

Comme on le voit sur la figure V-25, le phénomène de dérive du potentiel est toujours observé. Au bout d'une quinzaine de cycles, le potentiel de dissolution s'écroule et le potentiel de dépôt augmente, alors que la composition de l'électrolyte n'a quasiment pas évolué. La matière active ne peut plus être dissoute après une vingtaine de cycles.

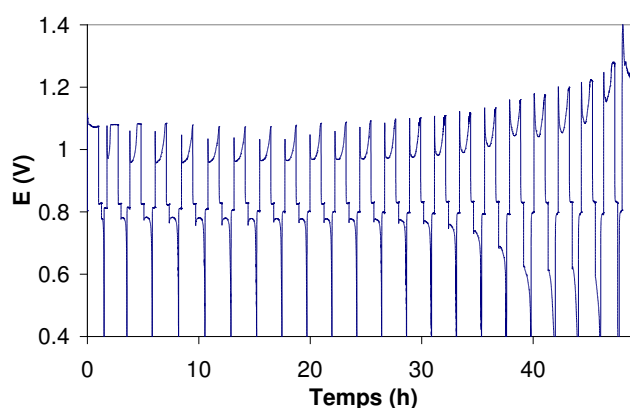


Figure V-25. Réponse en potentiel d'un fragment de nid d'abeilles ($L_c = 0,2 \text{ cm}$) cyclé à 2 mA/cm^2 en cellule à trois électrodes. Electrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M + NaF 60 mM.

L'évolution du potentiel observé en figure V-25 est semblable à celle de la tension des réacteurs au cours du cyclage (par exemple, fig. V-8). Ce résultat suggère que les faibles durées de vie des prototypes sont à imputer d'avantage au carbone qu'aux conditions

hydrodynamiques. Il y a probablement une évolution du substrat au cours du cyclage, qui se traduit par une résistance croissante de l'électrode positive. On remarque, du reste, une fragilisation significative de la structure nid d'abeilles, qui se rompt facilement après chaque expérience de cyclage. Cette mauvaise cyclabilité ne se produit qu'avec le carbone des alvéoles, puisqu'un cyclage effectué sur un fragment du cadre de la structure, dans des conditions identiques à la figure V-25, donne un rendement faradique moyen de 87 % sur une trentaine de cycles sans dérive du potentiel. Le choix du matériau d'électrode a donc une importance aussi cruciale qu'inattendue.

4. Substrat de graphite pour l'électrode positive

Au vu de cette discussion, un second type de substrat a été mis en œuvre pour obtenir une électrode positive de structure assimilée au nid d'abeilles. L'électrode, illustrée en figure V-26, est conçue en formant un réseau régulier d'ouvertures circulaires de diamètre 4 mm dans une plaque de graphite d'épaisseur 1,3 cm. L'espacement entre les ouvertures a été maximisé (2-3 mm) afin de ne pas endommager le graphite, ce qui limite en conséquence le nombre de canaux possibles et donc la surface finale de l'électrode. Celle-ci est installée dans le réacteur précédent en lieu et place de la structure en carbone vitreux. Le rapport de surface de ce réacteur a été estimé à $R_A = 3$, ce qui est le tiers de celui obtenu avec l'électrode à canaux hexagonaux correspondante ($R_A = 9,4$ pour $L_c = 1,3$ cm et $D_c = 0,27$ cm). L'espacement inter-électrodes E est d'environ 0,6 cm.

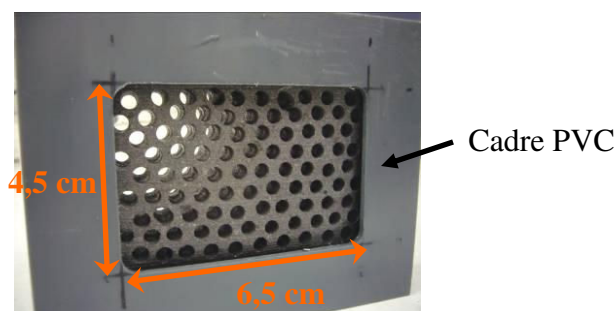


Figure V-26. Photographie de l'électrode positive réalisée en ménageant un réseau d'ouvertures circulaires de diamètre 4 mm dans une plaque de graphite d'épaisseur 1,3 cm.

Un premier cyclage du réacteur a été effectué à 1,2 A, soit 20 mA/cm² aux plaques négatives, avec des charges de 1 h. L'électrolyte a la composition initiale $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$

+ NaF 50 mM + HDTMA 10 mM, pour un volume de 0,5 L, soit une utilisation d'environ 10 % du plomb en charge. Les décharges sont coupées quand la tension atteint 0,8 V et des pauses de 10 minutes sont appliquées après chaque charge et décharge. Sur la figure V-27 sont présentées les réponses en tension de quelques cycles et sur la figure V-28 l'évolution des rendements et de la résistance interne de cellule.

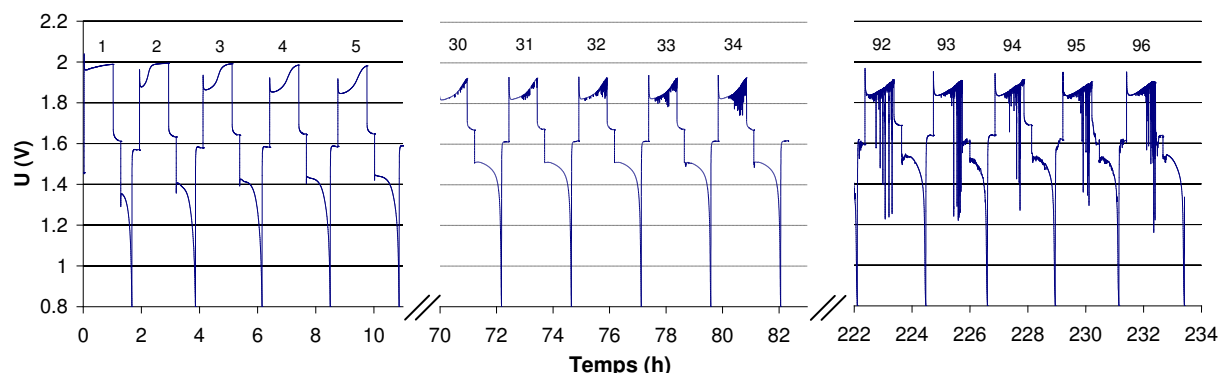


Figure V-27. Réponse en tension du réacteur à électrode positive de graphite (fig. V-26), cyclé à 1,2 A (20 mA/cm² aux plaques négatives). Electrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M + NaF 50 mM. Taux d'utilisation du plomb : 10 %.

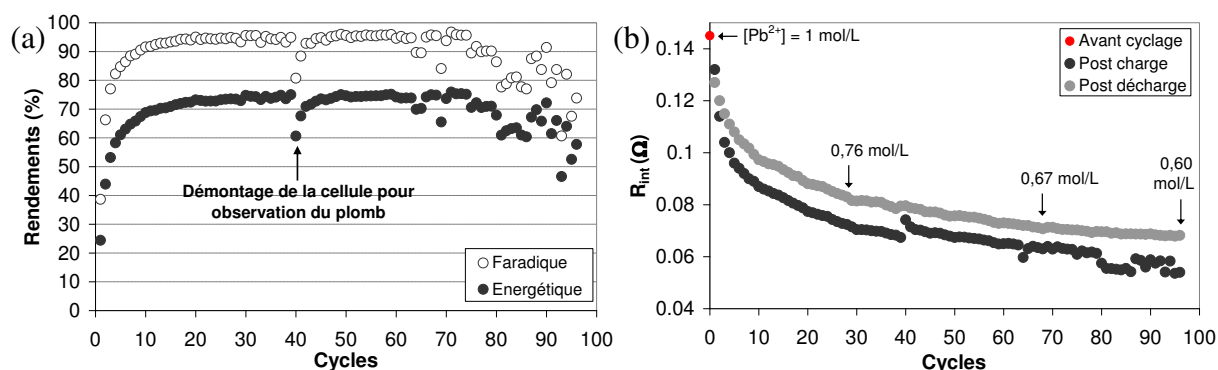


Figure V-28. Evolution (a) des rendements et (b) de la résistance interne de la cellule à électrode positive de graphite cyclée à 1,2 A (réponse en tension présentée fig. V-27).

On remarque qu'à l'inverse des réacteurs mettant en œuvre le nid d'abeilles en carbone vitreux, aucune dérive de la tension ne se produit ici. Le nombre de cycles possibles est ainsi considérablement augmenté, puisque près de 100 charges et décharges ont pu être appliquées. Les spectres d'impédance obtenus après les charges et les décharges sont très proches et sont similaires au spectre noir de la figure V-10. La cellule ne présente donc pas de caractère particulièrement résistif en fin de décharge et ne semble pas passivée. Cela se traduit aussi par des sauts de tension peu marqués en début de recharge.

Les rendements faradique et énergétique sont globalement élevés et relativement stables, respectivement autour de 95 % et 75 % entre les cycles 10 et 80. Pour comparaison, le réacteur à électrodes planes de 100 cm² étudié à l'université de Southampton [Col10a] affiche en moyenne un rendement faradique de 82 % et un rendement énergétique de 61 % pour un même courant de cyclage de 20 mA/cm² (voir chapitre I, § 2.4.1, fig. I-21). En conséquence, la composition de l'électrolyte ne dérive que lentement, ainsi que l'atteste la faible diminution de résistance interne. Un dosage de l'électrolyte donne en effet une concentration en ions Pb²⁺ de 0,6 mol/L après la 96^{ème} décharge (cf. fig. V-28(b)), soit 60 % de sa quantité initiale.

On constate l'apparition de courts-circuits dès la 30^{ème} charge. Ceux-ci sont le résultat de la formation de dendrites de plomb qui viennent au contact de l'électrode positive, comme en témoigne la figure V-29 qui illustre l'aspect hétérogène du plomb accumulé sur une des plaques négatives de cuivre après la 39^{ème} décharge. Ces dendrites sont peu adhérentes à la surface de l'électrode et sont très facilement détachables manuellement, quoiqu'aucun résidu de plomb n'ait été retrouvé dans l'électrolyte.

Ces courts-circuits altèrent peu les performances de la cellule jusqu'au cycle 80, à partir duquel ils deviennent de plus en plus marqués et finissent par faire diminuer les rendements. Malgré cela, la dissolution des matières déposées à chaque charge demeure relativement complète puisque la teneur en plomb dans l'électrolyte reste assez stable.

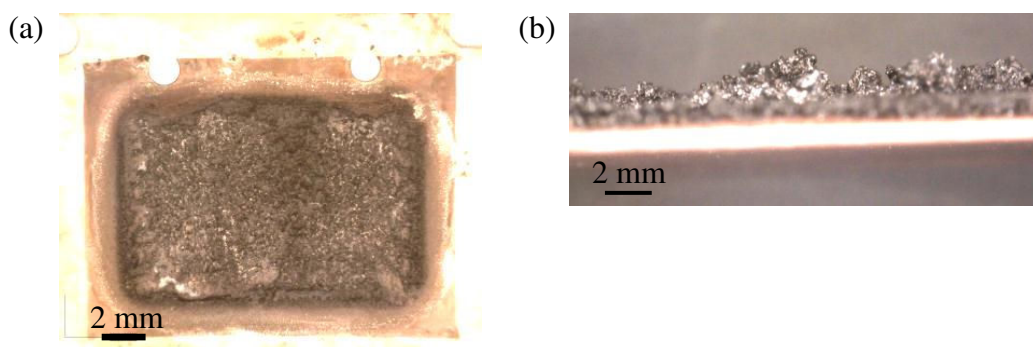


Figure V-29. Aspect du plomb accumulé sur les plaques négatives de cuivre après la 39^{ème} décharge du réacteur à électrode positive de graphite : (a) vue de face, (b) vue par la tranche.

Enfin, on note la présence significative de particules de dioxyde de plomb dans l'électrolyte en fin d'expérience, et ce malgré les 50 mM d'ions fluorures. Ceci est cohérent avec les tests menés en cellules à trois électrodes au chapitre III (§ 4.3.2.2), et suggère que la quantité de fluor à introduire pour garantir une bonne adhérence du PbO₂ doit être plus

importante avec un substrat de graphite qu'avec du carbone vitreux. Ce décrochement de particules ne semble cependant pas interférer avec le bon fonctionnement du réacteur.

Un deuxième cyclage à charges plus longues a été effectué sur le même réacteur, après traitement des électrodes à l'eau oxygénée pour éliminer les résidus de matière. La cellule est chargée pendant 5 h à 0,6 A (10 mA/cm² aux électrodes négatives) et déchargée au même courant jusqu'à une tension de 0,8 V. L'utilisation du plomb à chaque cycle est de 22 % avec 500 mL d'électrolyte $[Pb^{2+}]:[H^+] = 1:0,25$. Dans cette configuration, l'apparition des courts-circuits se fait dès la 7^{ème} charge. Le rendement faradique, proche de 90-95 % aux premiers cycles, chute en-dessous de 50 % au 14^{ème} cycle et devient finalement nul après une vingtaine de cycles. Comme précédemment, cette chute de la capacité de décharge est à imputer à la formation de dendrites de plomb à l'origine des courts-circuits. Avec un long temps de charge, cependant, les dendrites apparaissent plus tôt et dégradent beaucoup plus rapidement les performances de la cellule.

5. Conclusions

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté la conception et la caractérisation expérimentale de mono-réacteurs innovants comprenant une électrode positive de structure nid d'abeilles pour la technologie des batteries redox à circulation « plomb soluble-AMS ».

Dans le réacteur principal de cette étude, l'électrode positive pour le dépôt du dioxyde de plomb est conçue en carbone vitreux, qui est un bon conducteur électronique. Celui-ci a été obtenu par carbonisation, sous atmosphère inerte, d'une structure alvéolaire à base de matières aramides. L'électrode est prise en sandwich, dans la cellule élémentaire, par deux plaques planes de cuivre constituant les électrodes négatives pour le dépôt de plomb.

Différents types de cyclage ont été effectués, qui ont tous révélé une durée de vie très limitée des cellules. Si certaines grandeurs (épaisseur du PbO₂, tension de cellule) concordent pour les premiers cycles avec les prédictions du modèle développé au chapitre IV, la cyclabilité du PbO₂ apparaît particulièrement mauvaise, avec des rendements faradiques guère plus élevés que 70 %. En sus, l'augmentation rapide des surtensions au cours du cyclage conduit à l'incapacité de pouvoir décharger la cellule au bout de quelques dizaines de cycles seulement. Ce phénomène est très similaire à la passivation de l'électrode de PbO₂ mise en

exergue aux fortes acidités au chapitre III. Il semble que le matériau de l'électrode positive ait un rôle majeur dans cette passivation précoce du réacteur.

En utilisant, pour l'électrode positive, une plaque de graphite dans laquelle est reproduite une géométrie tridimensionnelle semblable au nid d'abeilles, la cyclabilité des cellules est considérablement améliorée avec des efficacités proches de 95 % en faradique et de 75 % en énergétique. Le nombre de cycles possibles est potentiellement important (> 100 avec un temps de charge d'une heure) et la composition de l'électrolyte reste relativement stable. La dégradation des performances de la cellule est associée à des courts-circuits entre les électrodes du fait de la formation d'excroissances de plomb de type dendrites.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse sur les accumulateurs redox à circulation plomb soluble-acide méthanesulfonique (Pb-AMS) a été motivé par deux objectifs principaux. Le premier est de mieux comprendre les mécanismes électrochimiques limitant les performances des cellules Pb-AMS et entrant en jeu à l'électrode positive de dioxyde de plomb. Les réactions étudiées sont, d'une part, le dégagement parasite d'oxygène se produisant pendant les phases de charges et, d'autre part, les réactions de dépôt et dissolution du dioxyde de plomb. Le second objectif est l'évaluation des apports potentiels que peut constituer l'utilisation d'une électrode positive tridimensionnelle de grande surface spécifique dans une cellule Pb-AMS. Les investigations se sont, en particulier, focalisées sur une structure de carbone vitreux inspirée des nids d'abeilles. Les caractéristiques principales de mono-cellules ont tout d'abord été modélisées puis évaluées expérimentalement en cyclage.

L'étude du dégagement d'oxygène sur le dioxyde de plomb en milieu AMS suggère des mécanismes similaires à ce qui est rapporté dans la littérature pour cette réaction dans d'autres électrolytes. La cinétique de réaction s'est néanmoins avérée plus lente en milieu AMS qu'en milieu acide sulfurique. Un effet complexe des zones hydratées du PbO_2 sur la cinétique a également été identifié, et l'étude suggère qu'en régime stationnaire, la production d'oxygène est moins importante quand la concentration en AMS augmente.

Concernant les processus électrochimiques associés à la dissolution du PbO_2 pendant la décharge, la présence d'une réaction en phase solide a été clairement identifiée à la microbalance. Les mesures de spectroscopie d'impédance suggèrent la présence d'un oxyde intermédiaire non stœchiométrique et isolant du plomb, de type PbO_x , avec $1 < x < 2$. Cet oxyde serait, d'une part, responsable de la dissolution incomplète du PbO_2 qui est une des causes de défaillance des cellules Pb-AMS étudiées dans la littérature. D'autre part, la formation de cet oxyde dans le volume du PbO_2 serait à l'origine du phénomène de passivation de l'électrode constaté en fin de dissolution dans les électrolytes fortement acides ($[\text{AMS}] > 1 \text{ mol/L}$), et de la mauvaise cyclabilité du PbO_2 qui en résulte dans ces conditions.

L'évolution en deux temps de la tension de recharge des cellules Pb-AMS (creux + plateau) a quant à elle été interprétée par la formation de PbO_2 poreux à forte surface spécifique sur les résidus de fin de décharge (creux), suivie de la formation d'une couche plus

compacte (plateau). La porosité peut rester piégée dans la couche, et influencer de nouveau la tension de cellule à la décharge suivante.

Les différentes approches de gestion du courant et de la tension de cyclage, qui ont été testées pour améliorer la cyclabilité du PbO_2 , ne se sont pas révélées capables d'enrayer l'accumulation de ce dernier. En revanche, l'ajout d'ions fluorures (F^-) à des concentrations de 30 à 100 mmol/L dans la solution électrolytique s'est avérée intéressante pour limiter le décrochement du PbO_2 de l'électrode positive en cyclage. Les rendements faradiques de dépôt/dissolution semblent également meilleurs en présence de cet additif.

Une géométrie innovante de mono-cellule Pb-AMS a été proposée, dans laquelle l'électrode positive a une structure alvéolaire en nid d'abeilles et est prise en sandwich entre deux électrodes négatives planes. Une première modélisation hydrodynamique du système, dans une représentation tridimensionnelle du réacteur, a mis en exergue la difficulté d'obtenir un écoulement uniforme. Un second modèle bidimensionnel, rendant compte des processus électrochimiques simplifiés du système, a permis de prédire les répartitions des courants au sein du réacteur ainsi que la tension, en fonction des dimensions géométriques du nid d'abeilles et de la composition de l'électrolyte. Il ressort qu'un faible écoulement d'électrolyte ne semble pas être problématique pour le fonctionnement du réacteur. Une structure nid d'abeilles optimale, vis-à-vis des surtensions et de l'uniformité des répartitions de courant, serait à choisir avec des alvéoles de petit diamètre et de profondeur limitée.

Les caractérisations expérimentales de ce type de réacteur ont été effectuées en utilisant principalement, pour l'électrode positive, des structures alvéolaires de carbone vitreux fabriquées au laboratoire selon un procédé simple et peu coûteux. Leur géométrie (diamètre d'alvéoles de 0,27 cm pour une profondeur de 0,9 à 1,8 cm) leur confère une surface spécifique augmentée d'un facteur 7 à 13 par rapport aux plaques négatives. Cependant, les mono-cellules réalisées ont montré des performances médiocres en cyclage. Les rendements faradique ($\sim 70\%$) et énergétique ($\sim 50\%$) du système sont faibles par rapport aux réacteurs Pb-AMS à électrodes planes de la littérature. Surtout, on constate un phénomène de passivation des cellules qui se traduit par une augmentation progressive des surtensions. Le nombre de cycles réalisables ne dépasse alors guère la trentaine. A l'origine de cette mauvaise cyclabilité est très probablement associé le matériau substrat de l'électrode positive qui semble se dégrader en cours d'expérience. En remplaçant ce dernier par du graphite, les performances sont apparues bien meilleures et la durée de vie considérablement améliorée avec des temps de charge d'une heure. Par rapport aux réacteurs à électrodes planes

étudiés jusqu'à maintenant, un gain de plus de 10 points sur les efficacités faradique et énergétique a été constaté. La dérive de la composition électrolytique est faible au cours du cyclage. Ceci pourrait ouvrir la voie vers une possible utilisation de cette technologie à grande échelle.

De ces travaux, il ressort que le principal verrou à lever pour rendre viable le stockage de l'électricité par la technologie à circulation plomb soluble-AMS est associé à l'électrochimie du dioxyde de plomb. Bien que l'ajout d'ions fluorures à l'électrolyte rendent ce dernier plus adhérent, une augmentation significative de la durée de vie des cellules ne pourra être effective qu'en améliorant le processus de dissolution du PbO_2 qui souffre de la formation d'oxydes non désirables.

Si, à l'inverse de nombreuses autres technologies redox à circulation, l'utilisation de fibres de carbone ne semble pas être une voie prometteuse pour augmenter les performances du système (cf. annexe 2), la géométrie nid d'abeilles pourrait constituer une alternative avantageuse, à l'électrode positive, par rapport à une géométrie plane. Le carbone vitreux mis en œuvre selon le protocole de carbonisation du laboratoire est cependant à exclure pour la réalisation de cette structure. Le graphite semble une alternative intéressante. La fabrication d'une structure alvéolaire de grande surface, qui nécessite des parois très fines, est cependant compliquée par la fragilité de ce matériau. Les composites carbone/polymère pourraient alors constituer un substrat intéressant, puisque la mise en forme d'une structure en nid d'abeilles peut être rendue aisée par les procédés d'injection ou d'extrusion.

Des études devront toutefois être réalisées dans l'optique d'éviter la formation de dendrites de plomb comme il a été constaté sur les électrodes négatives planes du réacteur conçu avec le graphite. Dans ce but, une alternative intéressante à l'électrode négative pourrait être l'utilisation de « piques » cylindriques venant s'insérer dans chaque canal de l'électrode positive afin de rendre le courant plus homogène pour le dépôt de plomb.

Annexes

Annexe 1. Moyens expérimentaux

Nous présentons ici brièvement les moyens expérimentaux mis en œuvre pour mener à bien ce travail de thèse. Nous détaillons principalement les montages électrochimiques, les électrodes, la mise au point des solutions électrolytiques et les divers produits chimiques utilisés dans les études électrochimiques des chapitres II et III et dans les études cinétiques du chapitre IV. Nous présentons également les moyens instrumentaux utilisés pour la gestion de ces cellules électrochimiques et des prototypes, ainsi que certaines techniques utilisées de manière ponctuelle (MEB, microbalance...). Mis à part la microbalance électrochimique, nous ne passons pas en revue les principes fondamentaux de ces techniques qui comptent toutes parmi les méthodes classiques employées en électrochimie et bien connues des expérimentateurs. Les détails relatifs à la fabrication des électrodes en nids d'abeilles et à la construction des prototypes de réacteurs sont quant à eux donnés au chapitre V.

A1.1. Montages électrochimiques et électrolytes

A1.1.1. Cellule à trois électrodes

La majorité des expériences réalisées aux chapitres II et III et IV ont été réalisées en cellule à trois électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence, cf. fig. A1-1). Ce montage permet d'étudier de manière isolée une ou plusieurs réactions électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode de travail. Celle-ci peut ainsi être utilisée comme simulacre d'une des deux électrodes de la batterie afin d'étudier individuellement les réactions électrochimiques à l'œuvre. Les cellules utilisées sont en verre à double paroi pour permettre un éventuel contrôle de la température par la circulation d'un fluide thermostaté. Le volume d'électrolyte introduit est d'environ 50 mL pour toutes les expériences.

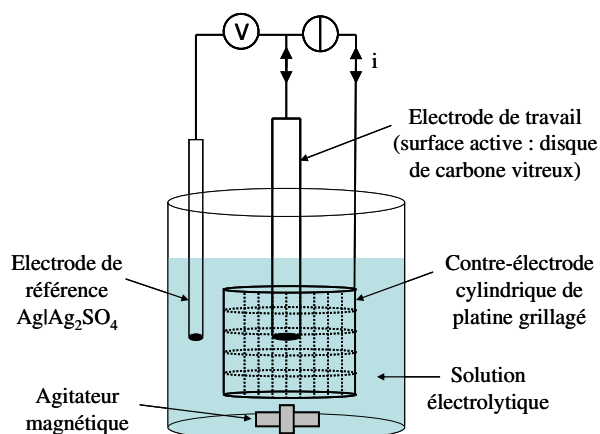


Figure A1-1. Schéma de la cellule à trois électrodes utilisées pour les études électrochimiques.

Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés. Toutes les deux ont une surface active faite d'un disque de carbone vitreux de diamètre 3 mm (surface : $0,07 \text{ cm}^2$). Dans un cas il s'agit d'une électrode statique fabriquée au laboratoire, constituée d'un tube de plexiglas rempli de résine époxy et comprenant un cylindre de carbone vitreux débouchant à l'extrémité inférieure et relié à un fil de cuivre sortant à l'extrémité supérieure (fig. A1-2(a)). L'électrolyte est alors agité magnétiquement. Dans l'autre cas, il s'agit d'une électrode à disque tournant dont l'embout rotatif en téflon contient en son centre un cylindre de carbone vitreux débouchant en disque (fig. A1-2(b)). Des cylindres de graphite de diamètre 3 mm sont utilisés ponctuellement comme électrode de travail, notamment pour les images MEB.

Dans tous les cas le faible ratio « surface d'électrodes / volume d'électrolyte » fait que la composition de l'électrolyte reste quasiment constante pendant toute la durée des expériences.

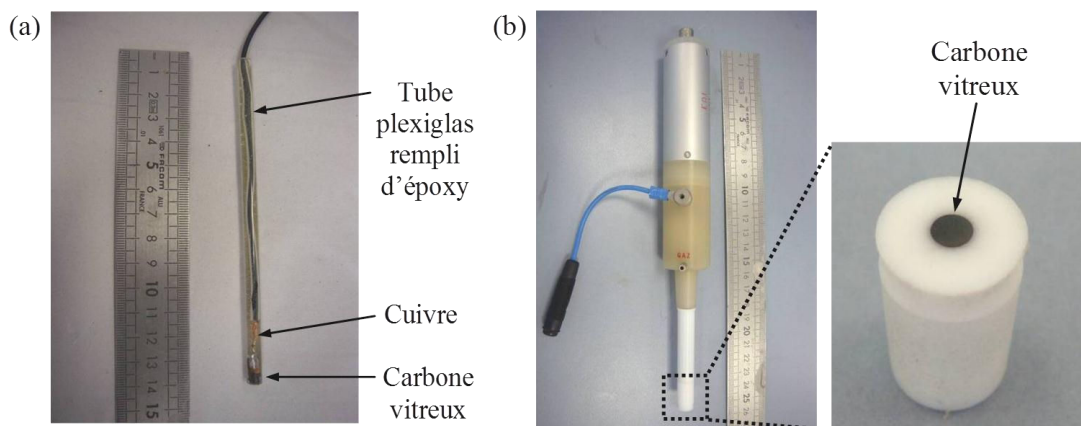


Figure A1-2. (a) Electrode statique à disque de carbone vitreux (diamètre : 3 mm) fabriquée au laboratoire ; (b) électrode à disque tournant avec surface active de carbone vitreux (diamètre : 3 mm).

L'électrode de référence, également fabriquée au laboratoire, est basée sur le couple électrochimique argent/sulfate d'argent ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, potentiel standard $\sim 0,65 \text{ V /ENH}$). Elle est constituée d'un fil d'argent trempant dans une pâte composée de sulfate d'argent saturé dans de l'acide sulfurique à $4,5 \text{ mol/L}$. La pâte est en contact avec de la fibre de verre imprégnée d'acide sulfurique et séparée de l'extérieur par un séparateur graphite. Le tout est compris dans un tube de plexiglas. Un schéma et une photographie de cette électrode de référence sont donnée figure A1-3.

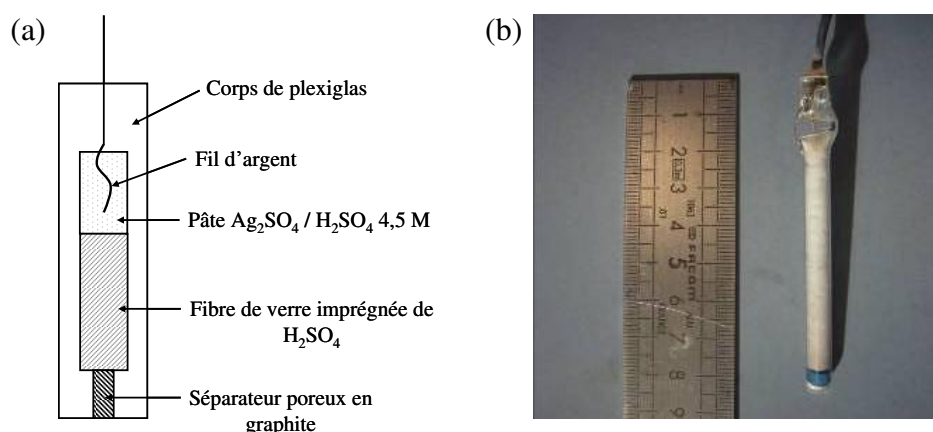


Figure A1-3. (a) schéma et (b) photographie de l'électrode de référence $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ($0,65 \text{ V}$ vs. ENH) fabriquée au laboratoire et utilisée dans les cellules à trois électrodes.

La contre-électrode est quant à elle constituée d'un cylindre de platine grillagé qui vient entourer l'électrode de travail.

L'électrode de travail peut être sollicitée en mode galvanostatique (contrôle du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode) ou en mode potentiostatique (contrôle de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence). Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont effectuées en imposant des signaux de tension sinusoïdaux de différentes fréquences superposés à la tension continue (imposée ou de circuit ouvert) de l'électrode de travail. Etant donnée les faibles dimensions de la surface active, la densité de courant peut être raisonnablement considérée constante sur l'électrode de travail. Un polissage de la surface du disque ou un traitement à l'eau oxygénée permet de restituer la surface de carbone d'une expérience à l'autre.

A1.1.2. Microbalance électrochimique

La microbalance à cristal de quartz est un outil adapté à la mesure précise de la masse d'un dépôt. Sa sensibilité est très élevée, de l'ordre du nanogramme par centimètre carré de dépôt. Elle est utilisée dans de nombreuses applications, notamment pour mesurer les épaisseurs des couches minces obtenues par les différents procédés de dépôt en phase vapeur (CVD, PVD...). Elle est aussi employée en phase liquide pour étudier divers processus électrochimiques comme la corrosion, la formation d'oxydes, la dissolution de dépôt, l'adsorption/désorption de surfactants, etc. Dans ce dernier cas, sa surface peut être polarisée par rapport à une électrode de référence et on parle de microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ).

Son principe de fonctionnement est basé sur le caractère piézoélectrique du quartz qui vibre quand il est soumis à un champ électrique alternatif. Dans le cas d'une microbalance, le cristal de quartz est en général un disque de quelques centaines de microns d'épaisseur recouvert sur chaque face d'une électrode permettant la mise en résonance du cristal. Le mode de vibration sollicité est le cisaillement dans le plan du disque. La fréquence de résonance du cristal, fonction de l'épaisseur (5 MHz pour une épaisseur de 333 μm) varie en fonction de la masse de matériau déposé sur sa surface, selon une relation linéaire donnée par l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (\text{A1.1})$$

avec Δf la variation de fréquence de vibration en Hz, Δm la variation de masse surfacique en g/cm^2 et C_f le facteur de sensibilité du cristal exprimé en $\text{Hz} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. A 20°C, un cristal de fréquence propre 5 MHz possède un facteur de sensibilité C_f de $0,0566 \text{ Hz} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Le facteur de sensibilité étant propre au cristal utilisé, la masse déposée est immédiatement connue en mesurant la variation de la fréquence de résonance du quartz.

Une microbalance électrochimique (photographie figure A1-4(a)) a été mise en œuvre pour l'étude des mécanismes liés au cyclage dépôt/dissolution du dioxyde de plomb (chapitre IV). Fabriquée par Maxtek, elle est constituée d'un cristal de quartz de fréquence de résonance 5 MHz, de surface $1,27 \text{ cm}^2$, revêtu d'un dépôt inerte titane/platine (quelques microns) permettant la conduction du courant. Elle est utilisée en temps qu'électrode de travail dans la cellule électrochimique décrite en figure A1-4(b). Outre la référence $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{SO}_4$, la cellule comprend une contre-électrode faite d'un fil de platine inséré dans une

capsule de verre avec un fritté de grande surface, placée en vis-à-vis du cristal de manière à uniformiser les lignes de courant. La microbalance est reliée à un excitateur et analyseur de fréquence Maxtek pour calculer la masse du dépôt et un potentiostat/galvanostat pour appliquer le courant ou la tension désiré à la surface du cristal.

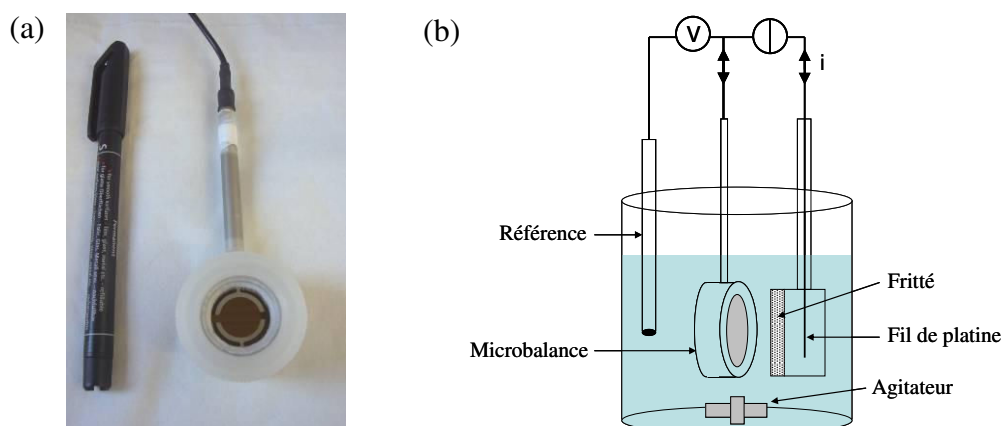


Figure A1-4. (a) Photographie de la microbalance électrochimique à cristal de quartz Maxtek ; (b) schéma de la cellule à trois électrodes mise en œuvre pour l'étude du cyclage du PbO_2 (chapitre III).

A1.1.3. Electrolytes

Les solutions électrolytiques plomb-AMS sont obtenues en ajoutant de l'oxyde de plomb ($\text{PbO} \geq 99\%$, Sigma-Aldrich ou Merck) à une solution d'acide méthanesulfonique (à partir d'AMS 70% de chez Alfa-Aesar). La réaction entre l'oxyde de plomb et l'acide méthanesulfonique conduit à la formation d'ions Pb^{2+} selon la réaction exothermique :



L'ajout d'une mole d'oxyde consomme deux moles d'acide pour former une mole de méthanesulfonate de plomb soluble. Ainsi, pour obtenir une solution contenant x moles d'ions plomb et y moles d'acide méthanesulfonique, on ajoute x moles de PbO à une solution contenant $2x + y$ moles d'AMS. La solution obtenue peut être filtrée pour éliminer les éventuels restes d'oxyde non solubilisés.

Le dosage des espèces Pb^{2+} et H^+ permet de connaître précisément la composition de l'électrolyte, notamment en fin de cyclage des prototypes. Les ions plomb sont dosés par titrage complexométrique, avec ajout d'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) à la solution Pb-AMS en présence de la base hexaméthylène tétramine (HMTA) et de l'indicateur

coloré xylénol orange (XyO). L'équivalence est atteinte au passage de la couleur violette du complexe $\text{Pb}(\text{XyO})$ à la couleur orange du XyO, le complexe fort $\text{Pb}(\text{EDTA})$ formé par l'ajout d'EDTA étant incolore. Les protons sont dosés avec de la soude par méthode pH-métrique ou par simple apparition du précipité blanc $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en milieu basique.

L'additif HDTMA utilisé est obtenu à partir du sel hexamethyltriméthylammonium p-toluène-sulfonate ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+.\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}^-$ 99 %, Sigma-Aldrich). Celui-ci est ajouté à toutes les solutions Pb-AMS réalisées, sous agitation et en chauffant légèrement la solution de manière à obtenir une dissolution complète. Les autres additifs ioniques testés (chapitre III) sont ajoutés à partir de leur sel directement à la solution sous agitation.

A1.2. Instrumentation

A1.2.1. Pilotage des cellules et des batteries

Les cellules électrochimiques sont sollicitées en courant ou en tension par le potentiostat/galvanostat Solartron 1470 (8 voies), piloté par le logiciel Corrware. Les données sont analysées avec le logiciel Corrview. La spectroscopie d'impédance électrochimique est gérée par l'impédancemètre Solartron SI 1250 associé au logiciel Zplot. Les spectres sont analysés avec le logiciel Zview2.

Les analyses de microbalance sont effectuées avec un potentiostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research, modèle 273 A.

Enfin, les prototypes de batterie sont pilotés par le Solartron 1470 ou par le potentiostat/galvanostat/impédancemètre Biologic VSP-300 associé au logiciel EC-Lab.

A1.2.2. Caractérisation des matériaux

La caractérisation morphologique des dépôts de dioxyde de plomb est effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) NovaNanoSEM 630 de chez SEI. Les analyses sont généralement effectuées en électrons secondaires. De bonnes images sont obtenues en général avec une tension d'accélération de 5 kV et un courant de sonde de 0,9 nA.

Le spectre de diffraction des rayons X du chapitre II est obtenu avec le diffractomètre Brücker D8 Advance, et les raies de diffraction sont analysées avec la banque de données PCF-2 de l'ICDD.

A1.2.3. Autres

Pour l'étude de dégagement d'oxygène (chapitre II), un bain thermostaté Bioblock Scientific alimente la cellule à trois électrodes avec de l'eau chauffée à la température voulue.

Les prototypes de batteries sont alimentés en électrolytes par une pompe à membrane KNF Lab Liquiport.

Annexe 2. Réacteur à électrode positive en feutre de carbone

Un deuxième type de réacteur innovant pour la technologie plomb soluble-AMS à circulation a été mis au point et testé. En s'inspirant de ce qui existe pour d'autres technologies à circulation, nous avons proposé l'utilisation du feutre de carbone comme substrat pour le dépôt du dioxyde de plomb à l'électrode positive. Ce matériau, constitué de fines fibres de carbone entrelacées, présente en effet une surface spécifique considérablement augmentée par rapport au plan et même au nid d'abeilles.

A2.1. A propos du feutre de carbone

Le feutre de carbone utilisé est obtenu chez Alfa Aesar et se présente sous la forme de plaques rectangulaires d'épaisseur 3,2 mm, constituées d'un entrelacement de fibres de carbone d'un diamètre approximatif de 20 μm (fig. A2-1). La masse volumique du matériau est de 0,0755 g.cm^{-3} .

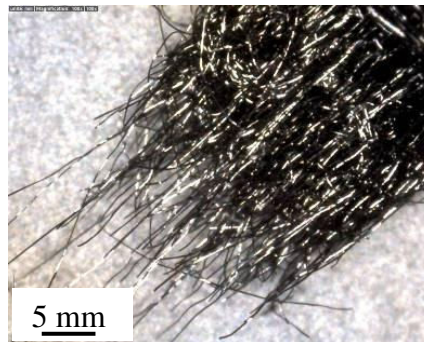


Figure A2-1. Feutre de carbone (Alfa Aesar) vu au microscope.

La surface S développée par le carbone peut être estimée en assimilant les fibres à un ensemble de cylindres de diamètre d et de longueur totale L :

$$S = \pi d L \quad (\text{V.2})$$

Le volume V_c occupé par le carbone est ainsi donné par :

$$V_c = \frac{\pi d^2 L}{4} \quad (\text{V.3})$$

Le volume V_f de l'ensemble du feutre (carbone + air) est relié au volume de carbone par :

$$V_f = \frac{\rho_c}{\rho_f} V_c \quad (V.4)$$

Des équations (V.2), (V.3) et (V.4) on déduit la surface spécifique de fibres développée par un volume V_f de feutre :

$$\frac{S}{V_f} = \frac{4\rho_f}{\rho_c d} \quad (V.5)$$

Avec $d = 20 \mu\text{m}$, $\rho_f = 0,0755 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_c = 2 \text{ g.cm}^{-3}$, on obtient une surface spécifique de $75 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité (fraction de volume libre) d'environ 0,96.

A2.2. Conception des réacteurs

Le schéma d'assemblage des éléments constitutifs de la cellule est donné sur la figure A2-2.

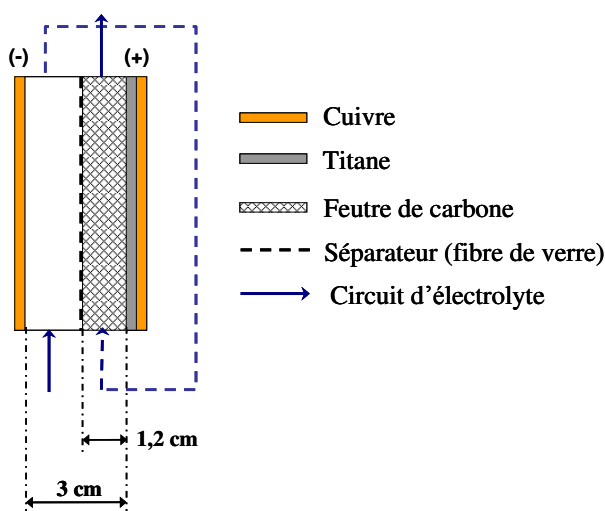


Figure A2-2. Schéma du réacteur Pb-AMS à électrode positive en feutre de carbone.

Les collecteurs de courant sont constitués pour les deux électrodes des mêmes plaques de cuivre utilisées pour les électrodes négatives des réacteurs à nid d'abeilles. A l'électrode positive, une plaque de titane est placée entre le cuivre et le feutre de carbone afin de prévenir l'oxydation du cuivre.

Le feutre est constitué de l'assemblage de quatre plaques d'épaisseur 3,2 mm et de section $7 \times 7 \text{ cm}^2$, compressées sur le titane par l'intermédiaire d'un grillage de polyéthylène. La compression des fibres de carbone améliore en effet la conductivité de la structure. L'épaisseur totale de fibres est ainsi d'environ 1,2 cm. Entre le grillage et le feutre est placé un séparateur de fibre de verre qui permet de créer un compartiment fluidique à l'électrode

positive et ainsi de forcer l'électrolyte à circuler dans les fibres de carbone. Le fluide (débit : ~ 300 mL/min) est injecté par deux points d'entrée dans le compartiment de l'électrode négative, sort du réacteur pour y être réinjecté dans le compartiment de l'électrode positive par deux nouveaux points d'entrée, et retourne vers le réservoir après avoir traversé le feutre de carbone.

Les différents éléments sont installés dans des cadres de PVC comme pour les réacteurs à nid d'abeilles et deux plaques de PVC viennent prendre le système en sandwich de chaque côté pour assurer le boulonnage. Pour des raisons pratiques d'injection du fluide, le compartiment négatif a une épaisseur de 1,8 cm, ce qui donne une distance entre les collecteurs de courant d'environ 3 cm.

A2.3. Comportement du réacteur en cyclage

A2.3.1. Cyclage à décharges complètes

Un premier cyclage à décharges complètes a été effectué sur ce réacteur à fibres de carbone. Les périodes de charges durent 12 h à un courant de 0,36 A (10 mA/cm^2 à l'électrode négative). Le volume d'électrolyte, de composition initiale $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 1 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,25 M + NaF 60 mM + HDTMA 5 mM, est de 0,5 L, ce qui implique un taux utilisation de 30 % du plomb à chaque charge. Des périodes de circuit ouvert d'une heure sont appliquées après les charges et les décharges.

La figure A2-3 présente la réponse en tension de la cellule. La première charge se situe autour de 1,97 V ; la première décharge s'effectue quant à elle de 1,44 V jusqu'à 1,30 V, puis chute rapidement vers la tension de coupure fixée à 0,5 V. Les tensions sont moins stables lors des cycles suivants et on observe une augmentation brutale de la tension à la 6ème charge. La cellule ne peut alors plus être déchargée. Un bilan de charge (rendement faradique moyen de 68 %) indique qu'il subsiste théoriquement une concentration significative en plomb(II) dans l'électrolyte à ce stade, soit $\sim 0,45$ M.

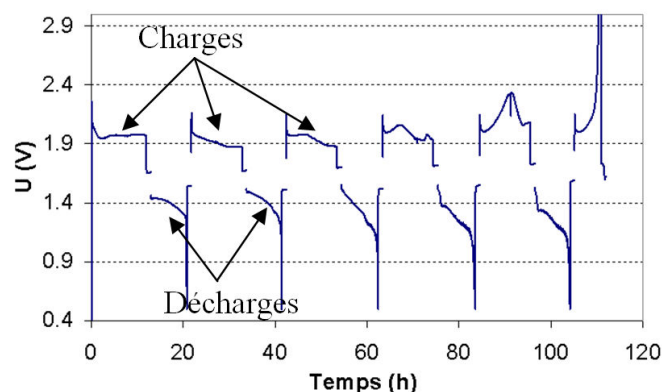


Figure A2-3. Réponse en tension de la cellule à feutre de carbone, cyclée à 0,36 A (10 mA/cm² à l'électrode négative). Charges de 12 h. Composition initiale de l'électrolyte : Pb(CH₃SO₃)₂ 1 M + CH₃SO₃H 0,25 M + NaF 60 mM + HDTMA 5 mM, en réservoir de 0,5 L (utilisation de 30 % du plomb en charge).

A2.3.2. Cyclages à décharges partielles

Deux autres cyclages à 0,36 A (10 mA/cm² à l'électrode négative) ont été effectués, en décharges partielles, sur la cellule à fibres de carbone :

- cyclage (1) : charge initiale de 15 h, puis cycles « décharge 7 h/recharge 7 h », soit 50 % de profondeur de décharge.
- cyclage (2) : charge initiale de 10 h, puis cycles « décharge 2,5 h/recharge 2,5 h », soit 25 % de profondeur de décharge.

L'électrolyte a une composition initiale de Pb(CH₃SO₃)₂ 0,7 M + CH₃SO₃H 0,1 M + NaF 60 mM + HDTMA 5 mM. Dans les deux cas de figure, la charge initiale consomme 0,2 M de Pb(II), soit 30 % de la matière active.

Les réponses en potentiel sont données sur la figure A2-4. Pour les deux types de cyclage, la tension de décharge se décale progressivement vers le bas et la tension de charge subit, au bout d'un certain nombre de cycles, la même augmentation brutale que précédemment à partir de laquelle la cellule ne peut plus être déchargée. Celle-ci se produit dès la 5^{ème} charge pour le cyclage (1) associé à une profondeur de décharge de 50 %, et à la 11^{ème} charge dans le cas du cyclage (2) associé à une profondeur de décharge de 25 %.

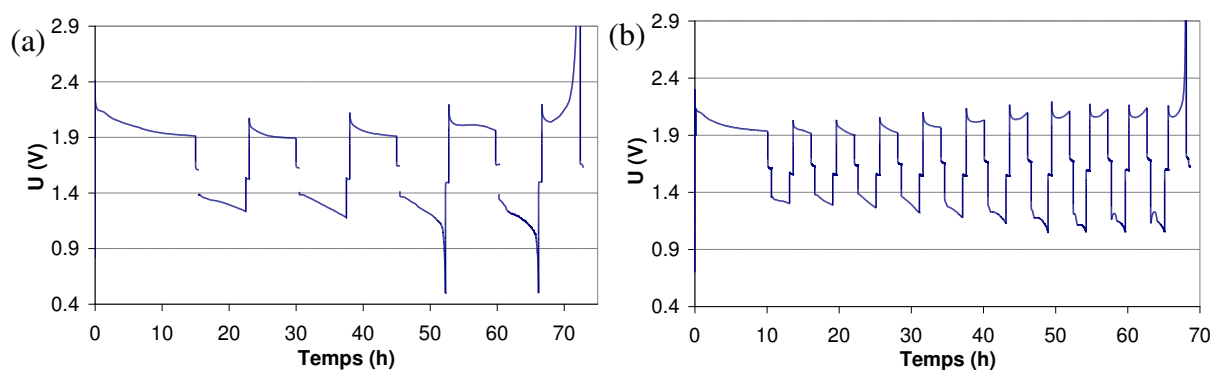


Figure A2-4. Réponses en tension du réacteur à fibres de carbone en cyclage à 0,36 A avec décharges partielles. (a) Cyclage (1) : profondeur de décharge de 50 % ; (b) cyclage (2) : profondeur de décharge de 25 %. Composition initiale de l'électrolyte : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 0,7 M + $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0,1 M + NaF 60 mM + HDTMA 5 mM.

Les spectres d'impédance électrochimique, enregistrés en circuit ouvert après chaque période de charge et de décharge, font clairement apparaître un phénomène de passivation de la cellule. La figure A2-5(a) présente, dans le cas du cyclage (1), les diagrammes de Nyquist obtenus après la charge initiale et après la 4ème charge, ainsi que les spectres associés aux décharges qui suivent. La figure A2-5(b) présente, quant à elle, le spectre obtenu après le saut de tension de la 5ème charge. Les demi-cercles, associés aux résistances d'électrode, sont de l'ordre de quelques centaines de $\text{m}\Omega$ pour la figure A2-5(a) alors que celui de la figure A2-5(b) a un diamètre de plus de $20\ \Omega$, signe que la cellule a été passivée. L'étude par spectroscopie d'impédance du feutre de carbone individuel, retiré de la cellule après le cyclage et sollicité entre deux plaques de cuivre, montre que cette résistance est associée à l'électrode positive puisqu'un spectre semblable à celui de la figure A2-5(b) est alors obtenu. Cette passivation est probablement d'origine similaire à celle observée pour les réacteurs à nid d'abeilles. Pour les réacteurs à feutre de carbone, cependant, le phénomène peut être favorisé par un écoulement complexe de l'électrolyte au sein des fibres. Quoi qu'il en soit, l'utilisation de fibres de carbone ne semble pas adaptée à la technologie Pb-AMS.

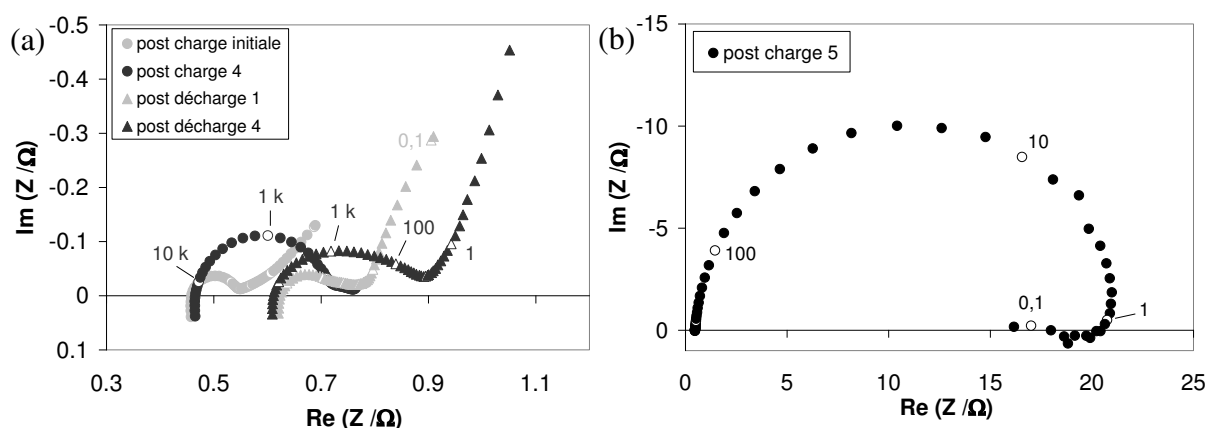


Figure A2-5. Spectres d'impédance enregistrés en circuit ouvert lors du cyclage (1) : (a) après la charge initiale, la 1ère décharge, la 4ème charge et la 4ème décharge ; (b) après le saut de tension de la 5ème charge.

Il est toutefois intéressant de constater que les spectres d'impédance de la figure A2-5(a) font apparaître une contribution majoritaire des chutes ohmiques dans les surtensions. Après la charge initiale, le demi-cercle associé aux électrodes a une résistance d'environ 0,09 Ω , alors que la résistance interne de cellule est de 0,45 Ω . La résistance de l'électrolyte contribue donc pour plus de 80 % à la résistance totale. Dans le cas du réacteur à nid d'abeilles ' $L_c = 0,9$ cm' (voir chapitre V, fig. V-10), l'ordre de grandeur de la résistance de l'électrode, en circuit ouvert, est de 0,5 Ω après une charge, pour une résistance interne d'environ 0,08 Ω : c'est la résistance des réactions électrochimiques qui est majoritaire (85 %). Ceci met en exergue la plus grande surface spécifique développée par les fibres de carbone par rapport au nid d'abeilles, qui limite la résistance d'activation. La résistance de l'électrolyte est prépondérante pour les prototypes de réacteurs à feutre de carbone, dont les électrodes sont assez éloignées l'une de l'autre. Par ailleurs, on ne constate pas de creux de tension au début des recharges pour ces réacteurs. Ceci tendrait également à montrer que la densité de courant locale sur les fibres est très faible, puisque les modifications de morphologie du dioxyde de plomb ne se font pas ressentir sur le potentiel.

Annexe 3. Production scientifique issue de ce travail de thèse

Articles

- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, Oxygen Evolution on Alpha-Lead Dioxide Electrodes in Methanesulfonic Acid, *Electrochimica Acta* 63 (2012), p. 28-36.
- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, Eric Chainet, $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead acid flow battery applications, *Electrochimica Acta* 71 (2012), p. 140-149.
- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, Potential Response of Lead Dioxide/Lead(II) Galvanostatic Cycling in Methanesulfonic Acid : a Morphologico-Kinetics Interpretation, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), p. A144-A154.
- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, New elements about lead dioxide/lead(II) cycling in methanesulfonic acid, *ECS Transactions* 45 (2013), p. 153-162.
- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, A Numerical Model for a Soluble Lead-Acid Flow Battery Comprising a Three-Dimensional Honeycomb-Shaped Positive Electrode, *Journal of Power Sources* 246 (2014) p. 703-718.

Communication orale

- $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ Cycling in Methanesulfonic Acid for Soluble Lead-Acid Flow Battery Application, 221st ECS Meeting, Seattle (USA), 6-10 mai 2012.

Poster

- Mechanisms of $\text{PbO}_{2(s)} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ cycling in methanesulfonic acid for Soluble Lead-acid Flow Battery application, 63rd annual meeting of ISE, Prague (République Tchèque), 19-24 août 2012.

Brevet

- Alexandre Oury, Angel Kirchev, Yann Bultel, Accumulateur électrochimique au plomb comprenant un additif d'électrolyte spécifique, FR12 57084, brevet déposé le 20/07/2012 (non public).

Références

Références

- [Ama99] R. Amadelli, L. Armelao, A.B. Velichenko, N.V. Nikolenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, F.I. Danilov, Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes, *Electrochimica Acta* 45 (1999), p. 713-720.
- [Ama02] R. Amadelli, A. Maldotti, F.I. Danilov, A.B. Velichenko, Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition & temperature on O₂ evolution at β -PbO₂ anodes in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 534 (2002), p. 1-12.
- [Bec75] F. Beck, H. Böhn, Bleidioxid als Lösungselektrode, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 79 (1975), p. 233-244.
- [Cao07] J. Cao, H. Zhao, F. Cao, J. Zhang, The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 52 (2007), p. 7870-7876.
- [Cao09] J. Cao, H. Zhao, F. Cao, J. Zhang, C. Cao, Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ electrode, *Electrochimica Acta* 54 (2009), p. 2595-2602.
- [Che85] D.S. Cheng, E. Hollax, The Influence of Thallium on the Redox Reaction Cr³⁺/Cr²⁺, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985), p. 269-273.
- [Che09] B. Chen, Z. Guo, H. Huang, X. Yang, Y. Cao, Effect of the current density on electrodepositing alpha-lead dioxide coating on aluminum substrate, *Acta Metallurgica Sinica* 22 (2009), p. 373-382.
- [Chi92] S.C. Chieng, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications, *Journal of Membrane Science* 75 (1992), p. 81-91.
- [Chi10] Y.M. Chiang, W.C. Carter, B.Y. Ho, M. Duduta, US 2010/0047671 A1 2010.
- [Chi93] S.C. Chieng, Membrane processes and membrane modification for redox flow battery applications, Thèse de doctorat, University of New South Wales, Sydney, Australia, 1993.
- [Cla04a] R.L. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, J.P. Millington, S. Mohanta, US Pat. 20040197651, 2004.
- [Cla04b] R.L. Clarke, B. Dougherty, S. Harrison, J.P. Millington, S. Mohanta, US2004197649 (A1), 2004.
- [Coll10a] J. Collins, G. Kear, X. Li, J. Low, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F.C. Walsh, C. Zhang, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VIII. The cycling of a 10 cm×10 cm flow cell, *Journal of Power Sources* 195 (2010), p. 1731-1738.

- [Col10b] J. Collins, X. Li, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F.C. Walsh, C. Zhang, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide, *Journal of Power Sources* 195 (2010), p. 2975-2978.
- [Das03] L.M. Da Silva, L. De Faria, J.F.C. Boodts, Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency, *Electrochimica Acta* 48 (2003), p. 699-709.
- [Dud11] M. Duduta, B. Ho, V.C. Wood, P. Limthongkul, V.E. Brunini, W.C. Carter, Y.M. Chiang, Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery, *Advanced Energy Materials* 1 (2011), p. 511-516.
- [Eus80] D.J. Eustace, Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980), p. 528-532.
- [Fan02] B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application, *Electrochimica Acta* 47 (2002), p. 3971-3976.
- [Fit00] R. Fitas, N. Chelali, L. Zerroual, B. Djellouli, Mechanism of the reduction of α - and β -PbO₂ electrodes using an all-solid-state system, *Solid State Ionics* 127 (2000), p. 49-54.
- [Fra06] D.V. Franco, L.M. Da Silva, W.F. Jardim, F.C. Boodts, Influence of the Electrolyte Composition on the Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction and Ozone Production Processes, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006), p. 746-757.
- [Gah85] R.F. Gahn, N.H. Hagedorn, J.A. Johnson, NASA, 1985, TM-87034, NASA, DOE, US.
- [Ger99] M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages, *Green Chemistry* 1 (1999), p. 127-140.
- [Gin80] J. Giner, K. Cahill, US Pat. 4192910, 1980.
- [Hag82a] N.H. Hagedorn, L.H. Thaller, NASA, 1982, TM-82854, DOE/NASA/12726-16.
- [Hag82b] N.H. Hagedorn, M.A. Hoberecht, L.H. Thaller, NASA, 1982, TM-82686, DOE/NASA/12726-11.
- [Hag84] N.H. Hagedorn, NASA, 1984, TM-83677, DOE/NASA/12726-24.
- [Han02] Handbook of Batteries, vol. 37, P.C. Symons et P.C. Butler, Ed. D. Linden & T.B. Reddy, McGraw-Hill, 2002.

- [Han08] Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, D.R. Lide, CRC Press, 2008-2009.
- [Haz04] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part I. Preliminary studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), p. 1773-1778.
- [Haz05] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). IV. The influence of additives, *Journal of Power Sources* 149 (2005), p. 103-111.
- [Hen82] P. Henk, Lead salt electric storage battery, US Pat 4331744, 1982.
- [Ho94] J.C.K. Ho, G. Tremiliosi Filho, R. Simpraga, B.E. Conway, Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O₂ evolution at dimorphic α - and β -PbO₂, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 366 (1994), p. 147-162.
- [Hob81] M.A. Hoberecht, L.H. Thaller, NASA, 1981, TM-82707, DOE/NASA/12726-13.
- [Hos11] S.S. Hosseiny, M. Saakes, M. Wessling, A polyelectrolyte membrane-based vanadium/air redox flow battery, *Electrochemistry Communications* 13 (2011), p. 751-754.
- [Hsu01] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance, *Corrosion* 57 (2001), p. 747-748.
- [Joh82] D.A. Johnson, M.A. Reid, NASA, 1982, TM-82913, DOE/NASA/12726-17.
- [Jon54] P. Jones, R. Lind, W.F.K. Wynne-Jones, The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 3.—Overvoltage during oxygen evolution in H₂SO₄, *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954), p. 972-979.
- [Kaz90] M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium redox cell electrolyte optimization studies, *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990), p. 463-467.
- [Kim11] S. Kim, M. Vijayakumar, W. Wang, J. Zhang, B. Chen, Z. Nie, F. Chen, J. Hu, L. Li, Z. Yang, Chloride supporting electrolytes for all-vanadium redox flow batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), p. 18186-18193.
- [Kir07] A. Kirchev, A. Delaille, M. Perrin, E. Lemaire, F. Mattera, Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications. Part II. Impedance of the positive plate revisited, *Journal of Power Sources* 170 (2007), p. 495-512.
- [Kir08] A. Kirchev, M. Perrin, E. Lemaire, F. Karoui, F. Mattera, Studies of the pulse charge of lead-acid batteries for PV applications. Part I. Factors influencing the mechanism of the pulse charge of the positive plate, *Journal of Power Sources* 177 (2008), p. 217-225.

- [Kot87] E.R. Kötz, S. Stucki, Ozone and oxygen evolution on PbO₂ electrodes in acid solution, *Journal of the Electrochemical Society* 228 (1987), p. 407-415.
- [Lap62] F. Lappe, Some physical properties of sputtered PbO₂ films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962), p. 1563.
- [Lar93] R.L. Largent, M. Skyllas-Kazacos, J. Chieng, Improved Photovoltaic System Performance Using Vanadium Batteries, *Conference Record, 23rd IEEE PV Specialists Conference, Louisville, May, 1993*, p. 1119-1124.
- [Leu11] P.K. Leung, C. Ponce de León, F.C. Walsh, An undivided zinc–cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K), *Electrochemistry Communications* 13 (2011), p. 770-773.
- [Leu12] P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Advances* 27 (2012), p. 10125-10156.
- [Li09] X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode, *Electrochimica Acta* 54 (2009), p. 4688-4695.
- [Li11] X. Li, D. Pletcher, F.C. Walsh, Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chemical Society Reviews* 40 (2011), p. 3879-3894.
- [Lim77] H.S. Lim, A.M. Lackner, R.C. Knechtli, Zinc-bromine secondary battery, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977), p. 1154-1157.
- [Lin84] J.S. Ling, NASA, 1984, TM-87074, DOE/NASA, 12726-26.
- [Liy11] L. Liyu, K. Soowhan, W. Wei, M. Vijaayakumar, N. Zimin, C. Baowei, Z. Jianlu, X. Guanguang, J. Hu, G. Gordon, L. Jun, Y. Zhenguo, A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage, *Advanced Energy Materials* 1 (2011), p. 394-400.
- [Mcd72] G.D. McDonald, E.Y. Weissman, T.S. Roemer, Lead-Fluoroboric Acid Battery, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972), p. 660-663.
- [Moh95a] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications, *Journal of Membrane Science* 98 (1995), p. 77-87.
- [Moh95b] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, Use of polyelectrolyte for incorporation of ion-exchange groups in composite membranes for vanadium redox flow battery applications, *Journal of Power Sources* 56 (1995), p. 91-96.
- [Moh96] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications, *Journal of Power Sources* 63 (1996), p. 179-186.

- [Moh97] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997), p. 153-160.
- [Mon92] B. Monahov, D. Pavlov, Hydrated structures in the anodic layer formed on lead electrodes in H_2SO_4 solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993), p. 1244-1250.
- [Par12] A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochimica Acta* 101 (2012), p. 27-40.
- [Pav87] D. Pavlov, I. Balkanov, P. Rachev, Orthorhombic PbO Formation during the Discharge of Lead Acid Batteries PbO_2 Active Mass, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), p. 2390-2398.
- [Pav92] D. Pavlov, The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel-crystal system with proton and electron conductivity, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992), p. 3075-3080.
- [Pav93] D. Pavlov, Suppression of premature capacity loss by methods based on the gel-crystal concept of the PbO_2 electrode, *Journal of Power Sources* 46 (1993), p. 171-190.
- [Pav98] D. Pavlov, B. Monahov, Temperature Dependence of the Oxygen Evolution Reaction on the Pb/PbO_2 Electrode, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), p. 70-77.
- [Pav02] D. Pavlov, G. Petkova, Phenomena That Limit the Capacity of the Positive Lead Acid Battery Plates. I. The Charge Potential Transient as an Indicator of Positive Plate State of Charge and State of Health, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002), p. A644-A653.
- [Pav11a] Lead-Acid Battery Science and Technology, D. Pavlov, Elsevier, 2011, p. 225.
- [Pav11b] Lead-acid battery science and technology, D. Pavlov, Elsevier, 2011, p. 350-359.
- [Pen12] S. Peng, N.F. Wang, C. Gao, Y. Lei, X.X. Liang, S.Q. Liu, Y.N. Liu, Influence of trishydroxymethyl aminomethane as a positive electrolyte additive on performance of vanadium redox flow battery, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012), p. 4314.
- [Ple04] D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part II. Flow cell studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), p. 1779-1785.
- [Ple05] D. Pletcher, R. Wills, A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). III. The influence of conditions on battery performance, *Journal of Power Sources* 149 (2005), p. 96-102.

- [Ple08a] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, J. Low, F.C. Walsh, R. Wills, A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). V. Studies of the lead negative electrode, *Journal of Power Sources* 180 (2008), p. 621-629.
- [Ple08b] D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, J. Low, F.C. Walsh, R. Wills, A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode, *Journal of Power Sources* 180 (2008), p. 630-634.
- [PrEn] Site web de Prudent Energy :
http://www.pdenergy.com/pdfs/casestudy_japan.pdf
- [Rah98] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions, *Journal of Power Sources* 72 (1998), p. 105-110.
- [Ram82] A.C. Ramamurthy, T. Kuwana, Electrochemical nucleation and growth of lead dioxide on glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 135 (1982), p. 243-255.
- [Rue57] P. Ruetschi, B.D. Cahan, Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys, *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957), p. 406-413.
- [Ruf10] E.C.G. Rufino, M.H.P. Santana, L.A. De Faria, L.M. Da Silva, Influence of lead dioxide electrodes morphology on kinetics and current efficiency of oxygen–ozone evolution reactions, *Chemical Papers* 64 (2010), p. 749-757.
- [Ryc87] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell, *Journal of Power Sources* 19 (1987), p. 45-54.
- [Sch46] J.P. Schrodtt, W.T. Otting, J.O. Schoegler, D.N. Craig, A Lead Dioxide Cell Containing Various Electrolytes, *Transactions of the Electrochemical Society* 90 (1946), p. 405-417.
- [Sha10] A.A. Shah, X. Li, R. Wills, F.C. Walsh, A mathematical model for the soluble lead-acid flow battery, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), p. A589-A599.
- [Shi11] T. Shigematsu, Redox Flow Battery for Energy Storage, *SEI Technical Review* 73 (2011), p. 5-13.
- [Sir10] I. Sirés, C.T.J. Low, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, The characterization of PbO₂-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions, *Electrochimica Acta* 55 (2010), p. 2163-2172.
- [Sky86] M. Skyllas-Kazacos, R. Robins, U.S. Pat. 4,786,567 (1986).
- [Sky88] M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, R. McDermott, Vanadium compound dissolution processes, Patent Application PCT/AU1988/000471, 1988.

- [Sky89] M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, J. Joy, and B. G. Madden, Patent PCT/AU89/00252 (1989).
- [Sky96] M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), p. L86-L88.
- [Sky99] M. Skyllas-Kazacos, C. Peng, M. Cheng, Evaluation of precipitation inhibitors for supersaturated vanadyl electrolytes for the vanadium redox battery, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999), p. 121-122.
- [Sky03] M. Skyllas-Kazacos, Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery, *Journal of Power Sources* 124 (2003), p. 299-302.
- [Sky09] Chapitre “SECONDARY BATTERIES – FLOW SYSTEMS, Vanadium Redox-Flow Batteries” dans *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Editions Elsevier, New York, 2009, p. 444-453.
- [Sky10] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries, *International Journal of Energy Research* 34 (2010), p. 182-189.
- [Sky11] M. Skyllas-Kazacos, M.H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F.S. Mjalli, M. Saleem, Progress in flow battery research and developments, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011), p. R55-R79.
- [Sto10] *Le Stockage de l'Energie*, sous la direction de Pierre Odru, Ed. Dunod & Ademe, 2010, 214 p.
- [Sun91] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 513-517.
- [Sun92a] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. Thermal treatment, *Electrochimica Acta* 37 (1992), p. 1253-1260.
- [Sun92b] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments, *Electrochimica Acta* 37 (1992), p. 2459-2465.
- [Suk03] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery, *Journal of Membrane Science* 222 (2003), p. 235-247.
- [Swe84] L. Swette, V. Jalan, NASA, 1984, CR-174724, DOE/NASA/0262-1.
- [Tha74] L.H. Thaller, Electrically rechargeable redox flow cells, NASA, 1974, TM X 71540.

- [Tha76] L.H. Thaller, US Pat. 3996064, 1976.
- [Tha79a] L.H. Thaller, Redox flow cell energy storage systems, NASA, 1979, TM-79143, DOE/NASA/1002-79/3.
- [Tha79b] L.H. Thaller, Recent advances in redox flow cell storage systems, NASA, 1979, TM-79186, DOE/NASA/1002-79.
- [TechIng05] Accumulateurs-accumulateurs redox flow, J. Robert et J. Alzieu, Techniques de l'Ingénieur, 10 nov. 2005.
- [Vel96] A.B. Velichenko, D.V. Girenko, F.I. Danilov, Mechanism of lead dioxide electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 405 (1996), p. 127-132.
- [Vel03] A.B. Velichenko, E.A. Baranova, D.V. Girenko, R. Amadelli, F.I. Danilov, Mechanism of Electrodeposition of Lead Dioxide from Nitrate Solutions, *Russian Journal of Electrochemistry* 39 (2003), p. 615-621.
- [Vel07] A.B. Velichenko, D. Devilliers, Electrodeposition of fluorine-doped PbO₂, *Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007), p. 269-276.
- [Vel09] Velichenko A.B., Amadelli R., Gruzdeva E.V., Luk'yanenko T.V., Danilov F.I., Electrodeposition of lead dioxide from methanesulfonate solutions, *Journal of Power Sources* 191 (2009), p. 103-110.
- [Ver13] M.G. Verde, K.J. Carroll, Z. Wang, A. Sathrumb, Y.S. Meng, Achieving high efficiency and cyclability in inexpensive soluble lead flow batteries, *Energy & Environmental Science* 6 (2013), p. 1573-1581.
- [Vis12] V. Viswanathan, A. Crawford, D. Stephenson, S. Kim, W. Wang, B. Li, G. Coffey, E. Thomsen, G. Graff, P. Balducci, M. Kintner-Meyer, V. Sprenkle, Cost and performance model for redox flow batteries, *Journal of Power Sources* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.023>.
- [Wan11] W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G. Xia, L. Li, Z. Yang, A new redox flow battery using Fe/V redox couples in chloride supporting electrolyte, *Energy & Environmental Science* 4 (2011), p. 4068-4073.
- [Whi47] J.C. White, W.H. Power, R.L. McMurtrie, R.T. Pierce, Discharge Characteristics of the Perchloric Acid Cell, *Transactions of the Electrochemical Society* 91 (1947), p. 73-94.
- [Wil10] R. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell, J. Low, D. Pletcher, C. Walsh, Developments in the soluble lead-acid flow battery, *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010), p. 955-965.
- [Wu86] C. Wu, D.A. Scherson, E.J. Calvo, E.B. Yeager, M.A. Reid, A Bismuth-Based Electrocatalyst for the Chromous-Chromic Couple in Acid Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986), p. 2109-2112.

- [Wur78] R. Wurmb, F. Beck, K. Boehlke, Secondary battery, US Pat 4092463, 1978.
- [Xie13] Z. Xie, Q. Liu, Z. Chang, X. Zhang, The developments and challenges of cerium half-cell in zinc-cerium redox flow battery for energy storage, *Electrochimica Acta* 90 (2013), p. 695-704.
- [Xu13] Q. Xu, T.S. Zhao, P.K. Leung, Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries, *Applied Energy* 105 (2013), p. 47-56.
- [Xue08] F.Q. Xue, Y.L. Wang, W.H. Wang, X.D. Wang, Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery, *Electrochimica Acta* 53 (2008), p. 6636-6642.
- [Yos85] M. Yoshitake, A. Kidoguchi, Z. Kamio, Japanese Pat. 60227364 (1985).
- [Zer06] L. Zerroual, R. Fitas, B. Djellouli, N. Chelali, Relationship between water departure and capacity loss of α and β -PbO₂ using an all solid-state system: Estimation of proton diffusion coefficient, *Journal of Power sources* 158 (2006), p. 837-840.
- [Zha05] P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, B. Yi, Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes, *Electrochimica Acta* 51 (2005), p. 1091-1098.
- [Zha11] J.L. Zhang, L.Y. Li, Z.M. Nie, B.W. Chen, M. Vijayakumar, S. Kim, W. Wang, B. Schwenzer, J. Liu, Z.G. Yang, Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011), p. 1215-1221.
- [Zho06] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao, B. Yi, A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery, *Electrochemistry Communications* 74 (2006), p. 296-298.

Résumé

Les batteries redox à circulation d'électrolyte constituent une solution prometteuse pour le stockage de masse de l'électricité. Parmi elles, la technologie au plomb soluble dans l'acide méthanesulfonique est intéressante pour son architecture de cellule simplifiée et son faible coût potentiel. Ses performances sont toutefois limitées par l'électrode positive de PbO_2 qui implique un faible rendement énergétique et une courte durée de vie des cellules.

Le premier objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes électrochimiques en jeu à l'électrode positive. La cinétique de la réaction parasite de production d'oxygène est étudiée. Des mécanismes de dissolution du PbO_2 sont proposés et des additifs sont testés pour améliorer sa cyclabilité. Les réponses complexes du potentiel de l'électrode en cyclage galvanostatique sont également interprétées.

Le second objectif est de proposer un réacteur innovant comprenant une électrode positive de grande surface spécifique. La structure « nid d'abeilles » est en particulier étudiée. Un réacteur utilisant cette structure est proposé, ses caractéristiques principales sont simulées avec un modèle électrochimique ad hoc, et des prototypes sont fabriqués et testés en cyclage.

Mots-clés : accumulateur redox à circulation au plomb soluble, acide méthanesulfonique, dioxyde de plomb, simulation, électrode en nid d'abeilles.

Abstract

Redox-flow batteries are considered as a promising solution for massive electrical storage. In particular, the soluble lead-methanesulfonic acid technology is interesting due to the simple design of the cells and the potentially low associated costs. However some hurdles remain for its development, namely a low energy efficiency as well as a very limited lifetime, both of which being associated with the positive PbO_2 -electrode.

The first goal of this Ph.D. thesis is to provide a better understanding of the electrochemical mechanisms taking place at the positive electrode. The kinetic behaviour of the parasitic oxygen evolution during charging is assessed. Some mechanisms involved in the dissolution of PbO_2 are proposed and additives are tested for improving its cyclability. The complex potential responses of the electrode during galvanostatic cycling are also interpreted.

The second purpose is to suggest a new reactor comprising a high specific surface area positive electrode. The honeycomb structure is especially studied. A reactor that includes a honeycomb-shaped positive electrode is proposed: its main characteristics are simulated using an electrochemical model and prototypes are fabricated and experimentally tested in cycling.

Keywords: soluble lead flow battery, methanesulfonic acid, lead dioxide, simulation, honeycomb-shaped electrode.